

Elektrochemie

- Ein neues Konzept zur schulischen
Behandlung des Themas Elektrochemie -

Dissertation zur
Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

am Institut für Chemie
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

vorgelegt von: Alexander Witt geboren am 27. Februar 1980 in Lübz

Datum der Einreichung: 17. Dezember 2012

Datum der Verteidigung: 09. Juli 2013

Erstgutachter:

Prof. Dr. Alfred Flint
Universität Rostock
Abteilung Didaktik der Chemie
18059 Rostock

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Marco Oetken
Pädagogische Hochschule Freiburg
Abteilung Chemie
79117 Freiburg

urn:nbn:de:gbv:28-diss2013-0113-9

Nur wer selbst brennt, kann Feuer in anderen entfachen.

[Augustinus von Hippo, römischer Philosoph]

Für meine Eltern, Annett und Wilhelm.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Alfred Flint gilt mein ganz besonderer Dank für die wissenschaftliche Betreuung, die Möglichkeit zur selbständigen, kreativen Arbeit, die zahlreichen produktiven Gespräche und seine Menschenkenntnis, aufgrund der er mir dieses wunderbare und so sehr zu mir passende Thema zur Bearbeitung stellte.

Mein Dank gilt weiterhin Katja Anscheit, Susann Berndt, Dr. Babette Freiheit, Lydia Gohr-Zell, Kristina Riemenschneider, Björn-Marten Zschäckel, Dr. Gabriele Lange, Beate Hameister und Sven Ehlert für die stete Hilfsbereitschaft, die vielen Anregungen und vor allem für die überaus herzliche Arbeitsatmosphäre.

Für die kompetente Umsetzung meiner Wünsche in Computeranimationen danke ich André Reinke.

Meiner Frau Annett danke ich für ihre Geduld, ihren Zuspruch und vor allem dafür, dass sie mir in den Wirren des Alltags den Rücken frei hielt, damit ich diese Arbeit schreiben konnte.

Inhaltsübersicht

Einleitung	1
Probleme der Schul-Elektrochemie und das Ziel dieser Arbeit	2
Bekannte Schülerfehlvorstellungen zum Thema Elektrochemie.....	2
Aufbau der Unterrichtskonzeption.....	10
Von der Strom leitenden Kartoffel zur Elektrolyse	11
1. Der Einstieg.....	11
2. Nachweis der elektrischen Leitfähigkeit.....	13
3. Nachweis der elektrischen Leitfähigkeit durch Ionen	14
4. Der Mechanismus der „Ionenleitung“	16
5. Die Vielfalt der Möglichkeiten ... wir variieren	31
6. Zusammenfassung zur Elektrolyse.....	44
7. Der Effekt der Überspannung	50
8. Das „kombinierte“ Faraday'sche Gesetz.....	62
Elektrochemische Spannungsquellen.....	70
9. Umkehrung der Elektrolyse	70
10. Untersuchung bekannter Elektrolysen	79
11. Grundaufbau der Galvani'schen Zelle	90
12. Selbstbau-Zellen mit möglichst hoher Spannung	100
13. Untersuchung alltagsrelevanter Batterien.....	107
Quantitative Beziehungen.....	126
14. Auf VON HELMHOLTZ' Spuren.....	130
15. Wenn's mal schnell gehen muss - die Standardspannungsreihe!	141
16. Die Konzentrationsabhängigkeit der Halbzellenpotentiale	148
17. Die Temperaturabhängigkeit der Zellspannung.....	157
Großtechnische Elektrochemie und Korrosion	167
18. Großtechnische Elektrochemie	167
19. Korrosion und Korrosionsschutz.....	177
Zusammenfassung	189
Ausblick.....	191
Anhang	192
Literaturverzeichnis.....	I

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
Probleme der Schul-Elektrochemie und das Ziel dieser Arbeit.....	2
Bekannte Schülerfehlvorstellungen zum Thema Elektrochemie.....	2
Fehlvorstellungen zum Ladungstransport im Elektrolyten	2
Fehlvorstellungen zur Elektrolyse.....	3
Fehlvorstellungen zu Anode und Katode.....	4
Fehlvorstellungen zu Minus- und Pluspol.....	4
Ziel und Grundsätze der Arbeit	5
Analyse der bundesweiten curricularen Vorgaben	7
Aufbau der Unterrichtskonzeption	10
Von der Strom leitenden Kartoffel zur Elektrolyse	11
Hinweise zum Text	11
Notwendige Vorkenntnisse der Schüler.....	11
1. Der Einstieg	11
Versuch 1: Die Musikkartoffel.....	12
2. Nachweis der elektrischen Leitfähigkeit.....	13
Versuch 2: Die Kartoffel als elektrischer Leiter	13
3. Nachweis der elektrischen Leitfähigkeit durch Ionen	14
Versuch 3: Leitfähigkeit von „reinem“ Wasser ohne und mit Zusätzen.....	14
4. Der Mechanismus der „Ionenleitung“	16
Versuch 4a: Ionenverschiebung der Anionen.....	16
Versuch 4b: Ionenverschiebung der Kationen.....	17
Versuch 4c: gleichzeitige Ionenverschiebung von An- und Kationen	18
Versuch 4d: gleichzeitige Ionenverschiebung von An- und Kationen (Demo)	19
Versuch 5a: Was zieht die Ionen an? (Filterbrücke).....	21
Versuch 5b: Was zieht die Ionen an? (Folie um Elektrode).....	23
Versuch 6: Elektrolyse von Natriumsulfat-Lösung	25
Animation zu Versuch 6.....	27
5. Die Vielfalt der Möglichkeiten ... wir variieren.....	31
1. Variation: Ersatz von Sulfat-Anionen durch Chlorid-Anionen	31
Versuch 7a: Elektrolyse von Natriumchlorid-Lösung	31
Versuch 7b: Elektrolyse von Natriumchlorid-Lösung (Demo)	33
Versuch 8: Ionenverschiebung bei der Elektrolyse von Natriumchlorid-Lösung	34
Animation zu Versuch 7	35

2. Variation: Ersatz von Natrium-Kationen durch Kupfer(II)-Kationen	36
Versuch 9a: Elektrolyse von Kupfer(II)-chlorid-Lösung	36
Versuch 9b: Elektrolyse von Kupfer(II)-chlorid-Lösung (Demo)	37
Versuch 10: Ionenverschiebung bei der Elektrolyse von Kupfer(II)-chlorid-Lösung	38
Animation zu Versuch 9	39
3. Variation: Ersatz von Kohle- oder Eisenelektroden durch Kupferelektroden	40
Versuch 11: Elektrolyse von Kupfer(II)-chlorid-Lösung an Kupferelektroden	40
Versuch 12: Ionenverschiebung bei der CuCl_2 -Elektrolyse an Kupferelektroden	41
Animation zu Versuch 11	42
6. Zusammenfassung zur Elektrolyse	44
Versuch 13: Hittorf-Elektrolyse	44
Animation zu Versuch 13	46
Versuch 14: Elektrolyse in einer Kartoffel	47
7. Der Effekt der Überspannung	50
Versuch 15: Elektrolyse einer ZnSO_4 -Lösung mit variablen Katoden (Demo)	50
Versuch 16: Elektrolyse von Kaliumhydroxid-Lösung	55
Versuch 17: Überspannungs-Elektrolyse in der Petrischale	57
8. Das „kombinierte“ Faraday'sche Gesetz	62
Versuch 18: Elektrolyse von Kaliumhydroxid-Lösung im Spritzen-Hofmann	62
Versuch 19: Das U-Boot Desaster	68
Elektrochemische Spannungsquellen	70
9. Umkehrung der Elektrolyse	70
Versuch 20: Umkehrung der Elektrolyse einer Natriumsulfat-Lösung	70
Versuch 21: Umkehrung der Hittorf-Elektrolyse mit einer Zinksulfat-Lösung	74
10. Untersuchung bekannter Elektrolysen	79
Versuch 22: Umkehrung der Elektrolyse einer Natriumchlorid-Lösung	79
Animation zu Versuch 7	81
Versuch 23: Umkehrung der Elektrolyse einer Kupfer(II)-chlorid-Lösung	82
Animation zu Versuch 9	84
Versuch 24: Umkehrung der Hittorf-Elektrolyse	85
Animation zu Versuch 13	88
11. Grundaufbau der Galvani'schen Zelle	90
Versuch 25: Zink/Kupfer-Zelle ohne Trennwand	90
Versuch 26a: Die direkte Reaktion von Zink und Kupfer(II)-Ionen	92
Versuch 26b: Malen auf Zink	92
Versuch 27a: Zink/Kupfer-Zelle mit Trennwand	94

Versuch 27b: Zink/Kupfer-Zelle mit Papier-Brücke.....	95
Versuch 27c: Zink/Kupfer-Zelle mit Elektrolyt-Brücke.....	96
12. Selbstbau-Zellen mit möglichst hoher Spannung.....	100
Versuch 28: „Alltagsmetalle“ untersuchen	100
Versuch 29: Die Frucht-Reihe	104
Literaturhinweise zum Bau origineller Galvani'scher Zellen	106
13. Untersuchung alltagsrelevanter Batterien.....	107
Versuch 30a: Zerlegen und Untersuchen einer frischen Zink-Silberoxid-Batterie	108
Versuch 30b: „Nachweis von Zink und Silberoxid“	108
Versuch 30c: Zerlegen und Untersuchen einer entleerten Zink/Silberoxid-Batterie	109
Versuch 31a: „Verhalten einer Zink/Luft-Batterie mit und ohne Luftzutritt“	112
Versuch 31b: Zerlegen und Untersuchen einer frischen Zink/Luft-Batterie	113
Versuch 31c: Zerlegen und Untersuchen einer entleerten Zink/Luft-Batterie	114
Versuch 32: „Die Zink/Iod-Batterie“	117
Versuch 33: Modellversuch zum Blei-Akkumulator	118
Versuch 34: Ein einfacher H_2/O_2 -Akkumulator	120
Versuch 35: Stoffumwandlungen in der H_2/O_2 -Brennstoffzelle	122
Versuch 36: Modell einer Ethanol/Luft-Brennstoffzelle	124
Quantitative Beziehungen.....	126
Verwendete Formelzeichen	126
Notwendige Vorkenntnisse der Schüler für diesen Konzeptbaustein	127
1. Konvention:.....	128
14. Auf von HELMHOLTZ' Spuren	130
Versuch 37: Die direkte Reaktion von Zinkpulver und Kupfer(II)-Ionen	131
Versuch 38: Die getrennte Reaktion von Zink und Kupfer(II)-Ionen (Daniell-Zelle)	132
Die Natur der Chemischen Energie	133
Berechnung von Standardzellspannungen.....	134
2. Konvention:.....	137
Berechnung der molaren Freien Standardreaktionsenthalpie	138
15. Wenn's mal schnell gehen muss - die Standardspannungsreihe!	141
Die „Abkürzung“	141
Die Standardspannungsreihe (Auszug).....	143
3. Konvention:.....	144
Hinweise zur Vertiefung der Standardspannungsreihe	145
Das Zellsymbol	145
Die „Stärke“ von Oxidations- und Reduktionsmitteln	146

Das elektrochemische Fenster von Wasser	146
Anwendung der Standardspannungsreihe auf behandelte Galvani'sche Zellen	147
16. Die Konzentrationsabhängigkeit der Halbzellenpotentiale	148
Versuch 39: Die Umkehrzelle (Demo)	148
Versuch 40: Die Kupfer-Konzentrationszelle	150
Versuch 41: Die Silber-Konzentrationszelle	151
Auswertung der Versuche 40 und 41	152
Handhabung der Nernst'schen Gleichung	154
Hinweise zur Vertiefung der Nernst'schen Gleichung	156
Die Wasserstoff-Halbzelle	156
Die Silber/Silberchlorid-Elektrode und -Halbzelle	156
17. Die Temperaturabhängigkeit der Zellspannung	157
Versuch 42: Die heiße Knopfzelle	158
Versuch 43: Das Knopfzellenthermometer	162
Das handelsübliche Digitalthermometer	165
Großtechnische Elektrochemie und Korrosion	167
18. Großtechnische Elektrochemie	167
18.1 Die elektrolytische Metallgewinnung aus wässriger Lösung	168
Versuch 44: Modellversuch zur elektrolytischen Zinkgewinnung	168
Versuch 45: Modellversuch zur Kupferraffination	169
18.2 Die elektrolytische Metalleraffination aus einer Salzsäure	171
Versuch 46: Elektrolyse einer wässrigen Lithiumchlorid-Lösung	171
Versuch 47: Modellversuch zur Schmelzflusselektrolyse von Lithium (Demo)	173
Vertiefungsmöglichkeiten des Themas „Großtechnische Elektrochemie“	175
19. Korrosion und Korrosionsschutz	177
19.1 Korrosionsschutz durch eine Schutzschicht aus Farbe oder Lack	177
Versuch 48: Eisennagel mit Nagellack	177
19.2 Korrosionsschutz durch eine Schutzschicht aus Metall	179
Versuch 49: Verkupfern von Stahl nach historischer Vorschrift	181
19.3 Korrosionsschutz durch ein Opfermetall	183
Versuch 50: Korrosionstest am Magnesiumanspitzer	183
19.4 Korrosionsschutz durch Legieren	185
Versuch 51: Korrosionstest an rostfreiem Edelstahl	185
19.5 Korrosionsschutz durch Verstärkung der eigenen Oxidschicht	186
Versuch 52: Verstärkung der Oxidschicht von Aluminium (Eloxieren)	186
Zusammenfassung	189

Ausblick.....	191
Anhang	192
Allgemeine Hinweise	192
Die passivierte Eisenelektrode	193
Reihenschaltung von 9-V-Batterien	195
Lagerung polierter Eisenelektroden	196
Präparation von Einmachfolie	196
Materialquellen	197
Bezugsquellen der Animationen	197
Der Messmotor „Messmo“	197
Bauanleitung für den Messmo auf einem Bierdeckel	199
Literaturverzeichnis.....	I

Einleitung

Seitdem ALESSANDRO VOLTA in den neunziger Jahren des 18. Jahrhunderts seine ersten, elektrochemischen Untersuchungen, angeregt durch die Froschschenkel-Experimente seines Kollegen LUIGI GALVANI, durchführte und damit die moderne Elektrochemie begründete, hat sich diese rasant entwickelt. Die Ergebnisse zweihundertjähriger, elektrochemischer Forschung beeinflussen heute fast jeden Bereich der Naturwissenschaften und des täglichen Lebens. So spielen z.B. elektrochemische Analysemethoden eine wichtige Rolle in der Qualitätskontrolle und Prozesssteuerung diverser großtechnischer Prozesse zur Rohstoff-, Lebensmittel- und Pharmaproduktion. Aber auch die Klimaforschung/ Umweltanalytik und die Aufnahme zahlreicher, lebenswichtiger, medizinischer Parameter sind ohne elektrochemische Analysemethoden nicht denkbar. Die Elektrochemie führte aber auch zu einer langen Reihe von elektrolytischen Herstellungsverfahren. So werden z.B. diverse Metalle wie Lithium, Magnesium und Aluminium, aber auch die Halogene Fluor und Chlor und das Gas Wasserstoff elektrolytisch hergestellt. Diese sind wiederum Ausgangsstoffe diverser Synthesen, die zu Medikamenten und Produkten unseres Alltags führen. Auf elektrochemischem Wege können aber auch organische Synthesen gezielt durchgeführt und gesteuert werden. Der allgemein bekannteste Nutzen der Elektrochemie ist jedoch der der mobilen elektrischen Energiequellen. Zu ihnen gehören die Galvani'schen Zellen, die wiederaufladbaren Akkumulatoren und die Brennstoffzellen. Ohne Sie ist der moderne Alltag nicht denkbar, denn sie werden z.B. in mobilen Elektrogeräten wie Handys, Notebooks, mp3-Playern, Navigationsgeräten, u. s. w., aber auch in Fahrzeugen jeglicher Art und medizinischen Geräten, wie Herzschrittmachern, eingesetzt. Aufgrund ihrer immensen technischen und wirtschaftlichen Bedeutung verwundert es daher nicht, dass auch Grundlagenkenntnisse der Elektrochemie zur chemischen Allgemeinbildung zählen und im Chemieunterricht behandelt werden. Der Schwerpunkt der Schul-Elektrochemie liegt dabei in der gymnasialen Oberstufe, meist in Klasse 12, aber auch in der Sekundarstufe I, in den Klassenstufen 9 und 10, werden ausgewählte Aspekte der Elektrochemie thematisiert. Dabei gilt die Elektrochemie als eines der anspruchsvollsten Themen des Chemieunterrichtes, da zu ihrem Verständnis zahlreiche Kenntnisse auf anderen Gebieten notwendig sind. So müssen die Schülerinnen und Schüler z.B. die Grundlagen der Elektrotechnik aus dem Physikunterricht, wie der Aufbau von Stromkreisen, die Funktion und Bedienung von Volt- und Amperemeter und die Definition entsprechender physikalischer Größen beherrschen. Aber auch das Bohr'sche Atommodell, das Elektronengas-Modell der Metalle, die Redoxreaktionen und die Dissoziationstheorie müssen verstanden sein, um die anerkannten Modelle und Theorien der Elektrochemie begreifen zu können. Es ist daher nicht überraschend, dass die Elektrochemie vielen Schülerinnen und Schülern Verständnis- und Lernschwierigkeiten bereitet. Welche Schwierigkeiten das im Einzelnen sind, wurde bereits mehrfach in speziellen Studien untersucht. Die wichtigsten Ergebnisse der aktuellsten und sehr umfangreichen Studie werden im Folgenden dargestellt.

Probleme der Schul-Elektrochemie und das Ziel dieser Arbeit

Bekannte Schülerfehlvorstellungen zum Thema Elektrochemie

In einer von MAROHN deutschlandweit durchgeführten Studie an fast 4000 Schülern¹ der gymnasialen Oberstufe [Marohn 1999] konnte gezeigt werden, dass gravierend falsche Vorstellungen von Schülern gerade zu den grundlegenden Unterrichtsinhalten der Elektrochemie, wie dem Ladungstransport im Elektrolyten, der Elektrolyse, Anode bzw. Katode² und Plus- bzw. Minuspol vorlagen. Teilweise unterlagen fast zwei Drittel der befragten Schüler den aufgedeckten Fehlvorstellungen. Die Studie wurde durch Einzelinterviews von BURGER [Burger 2000] ergänzt. Insgesamt konnten MAROHN und BURGER 44 Fehlvorstellungen aufdecken, welche die Erkenntnisse früherer Studien teilweise bestätigten, aber auch widerlegten (siehe [Marohn 1999]). Insgesamt ist die Studie von MAROHN und BURGER die umfang- und erkenntnisreichste zum Verständnis der Elektrochemie der letzte Jahre. Im Folgenden werden die gravierendsten, aufgedeckten Schülerfehlvorstellungen kompakt dargestellt.

Fehlvorstellungen zum Ladungstransport im Elektrolyten [Marohn 1999]

Das Wissen um den Ladungstransport im Elektrolyten ist für das Verständnis der Vorgänge während der Elektrolyse und in Galvani'schen Zellen von größter Wichtigkeit. Das Prinzip der getrennten Redoxreaktion und der Umleitung bzw. Nutzung der Elektronen kann nur derjenige Schüler verstehen, der nicht davon ausgeht, dass im Elektrolyten Elektronen fließen bzw. geleitet werden. MAROHN konnte aber zeigen, dass gerade diese Fehlvorstellung in nicht wenigen Schülerköpfen existierte, obwohl sie das Thema Elektrochemie bereits behandelt hatten. Die Schüler gingen davon aus, dass die bei der Oxidation „frei“ werdenden Elektronen durch den Elektrolyten fließen und bei der Reduktion wieder aufgenommen werden. Andere Schüler gestanden den Ionen immerhin eine für den Ladungstransport notwendige Funktion zu, indem sie einen Weiterleitungs-Mechanismus der Elektronen von Ion zu Ion zur Erklärung heranzogen. Der Mechanismus ähnelte dem, zur Erklärung der besonders hohen Ionenleitfähigkeit von Hydroxid- und Hydronium-Ionen postulierten, GROTTIUS-Mechanismus. Eine dritte aufgedeckte Fehlvorstellung war die „Huckepack-Theorie“, welcher zu Folge Ionen bei der Reduktion Elektronen aufnehmen und sich mit diesen auf den Weg zur Anode machen. Dort geben sie die Elektronen ab, bewegen sich zurück zur Katode und der Kreislauf beginnt von Neuem. Dieser Mechanismus entspräche nur dann der Realität, wenn an der Katode Kationen bis zum Anion reduziert und umgekehrt diese an der Anode wieder bis zum Kation oxidiert werden würden. Diesen speziellen Fall gibt es, er tritt aber äußerst selten ein und ist deshalb für eine allgemeine Darstellung des Leitungsvorganges im Elektrolyten ungeeignet. Für die Schüler war außerdem der Ladungszustand der Ionen unerheblich für deren Verschiebungsrichtung.

¹ Zur besseren Lesbarkeit wird im Folgenden der Begriff „Schüler“ geschlechtsneutral verwendet.

² Die Schreibweise ohne „h“ ist legitim und wird aufgrund der Ähnlichkeit zu „Kation“ bevorzugt.

MAROHN stellte in ihrer Studie auch die Frage, ob zwischen zwei Halbzellen, die ohne eine Ionenbrücke verbunden sind, ein Stromfluss zu erwarten wäre. Über ein Drittel der Schüler aus 12. und 13. Klassen antwortete mit „ja“.

Als Ursache dieser und weiterer Schülerfehlvorstellungen sieht MAROHN, dass die Schüler zur Erklärung des *Ladungstransportes im Elektrolyten* nur den Mechanismus des *Ladungstransportes in Metallen* heranziehen können. Dieser wird im Physikunterricht ausführlich und sehr einprägsam in Analogie zum Wasserkreislauf behandelt.

Anmerkung des Autors: Im Chemieunterricht wird auf die Notwendigkeit von Ionen für die Leitfähigkeit von Elektrolyten und die unterschiedliche Verschiebungsrichtung von An- und Kationen hingewiesen. Die Ursache und der Mechanismus der Ionenverschiebung werden jedoch seltener behandelt, wodurch die Entwicklung eigener Erklärungsmodelle bei den Schülern gefördert werden könnte. Zusätzlich erschwerend ist die Tatsache, dass negative und positive Ladungen, sowie Ionen und Elektronen in ein Leitungskonzept zusammen gebracht werden.

MAROHN stellte außerdem fest, dass bei Verwendung von Stromschlüsseln (besser Elektrolytbrücken genannt) und Diaphragmen in der Schul-Elektrochemie, mehr Schüler der Fehlvorstellung vom *Elektronenfluss durch den Elektrolyten* unterlagen, als ohne diese. Als Erklärung vermutet MAROHN die Ähnlichkeit des Stromschlüssels zu einem gebogenen, metallischen Leiter. Auch die Bezeichnung „Stromschlüssel“ stellt eher eine Analogie zum metallischen Leiter als zum Ionenleiter her. In ähnlicher Weise bleibt vielen Schülern die Funktion eines Diaphragmas unverständlich. Einerseits soll es die Durchmischung der Ionen der Halbzellen verhindern, andererseits soll durch die winzigen Poren die Leitfähigkeit des Elektrolyten erhalten bleiben. Bei vielen Schülern verstärkt sich dadurch die Vorstellung, dass nur die kleinsten, bekannten Ladungsträger, eben die Elektronen, durch das Diaphragma und den Elektrolyten fließen können. MAROHN empfiehlt daher, wenn möglich im Unterricht auf die Nutzung von Diaphragma und Elektrolytbrücke zu verzichten [Marohn 1999, S. 154].

Fehlvorstellungen zur Elektrolyse [Marohn 1999]

Über die Hälfte der von MAROHN befragten Schüler verstanden die Elektrolyse als „Spaltung“ des Elektrolyten in Ionen. Vor der Elektrolyse sind An- und Kationen als Verbindungen vereint und werden erst durch eine äußere Spannung „zerrissen“. Dieser Fehlvorstellung liegt eine unverständene Dissoziationstheorie³ zu Grunde. Die Schüler können sich nicht vorstellen, dass positive und negative Ionen nebeneinander in einer Lösung „treiben“ ohne sich anzuziehen.

Anmerkung des Autors: Es ist vorstellbar, dass sich Schüler, welche dieser Fehlvorstellung unterliegen, sehr schwer damit tun einen Leitungsmechanismus durch Ionen nachzu-

³ gemeint ist die freiwillige Dissoziation von Salzen in Ionen

vollziehen und eher die Vorstellung von der Leitung „freier“ Elektronen durch den Elektrolyten bevorzugen.

Des Weiteren haben nach MAROHN viele Schüler Probleme, die Elektrolyse als Elektronenübertragung, sowie als räumlich getrennte Oxidations- und Reduktionsreaktion zu verstehen.

Fehlvorstellungen zu Anode und Katode [Marohn 1999]

Die von FARADAY geprägten Elektrodenbezeichnungen *Anode* und *Katode* sind, wie MAROHN zeigen konnte, auch nicht frei von Fehlvorstellungen. Die Definitionen für *Anode* und *Katode* sehen häufig wie folgt aus:

An der Anode findet die Oxidation statt.

An der Katode findet die Reduktion statt.

Sehr viele Schüler können diese Definition wiedergeben und verstehen auch, dass die Oxidation mit einer Elektronenabgabe und die Reduktion entsprechend mit einer Elektronenaufnahme verbunden ist. Dieses Wissen führt bei Schülern jedoch nicht zwangsläufig zur richtigen Zuordnung der Elektrodenbezeichnungen in einer elektrochemischen Zelle, selbst wenn die Schüler die Reaktionen an den Elektroden kennen. Viele Schüler erkennen nicht, ob sich die Elektronenabgabe und -aufnahme auf den Elektrolyten oder die Elektrode bezieht. Werden beispielsweise an einer Elektrode Kupfer-Ionen reduziert, in dem sie Elektronen aufnehmen, so gibt die Elektrode in diesem Moment Elektronen ab. Nicht wenige Schüler interpretieren diesen Vorgang als Oxidation der Elektrode und bezeichnen sie folglich als Anode. Eine mögliche Ursache für dieses Problem sieht MAROHN in den Definitionen für Anode und Katode. Sie fordert die Definitionen auf „Teilchen“ zu beziehen, welche der Oxidation oder Reduktion unterliegen, um Verwechslungen auszuschließen. Die „Teilchen“ können natürlich auch aus der Elektrode stammen. Sie führt folgendes Beispiel für eine Definition an [Marohn 1999, S. 160].

„An der Anode geben Teilchen Elektronen an den Leiterdraht ab.“

„An der Katode nehmen Teilchen Elektronen aus dem Leiterdraht auf.“

Besonders hervorzuheben ist: „... *an* und *aus dem Leiterdraht* ...“, um der Fehlvorstellung *Elektronen fließen durch den Elektrolyten* vorzubeugen.

Fehlvorstellungen zu Minus- und Pluspol [Marohn 1999]

Für viele Schüler ist es nach MAROHN sehr schwierig mit den Begriffen Minus- und Pluspol umzugehen, vor allem wenn sie mit den Begriffen Anode oder Katode gleichzeitig verwendet werden. Besonders der Pol-Wechsel von der Elektrolyse zur Galvani'schen Zelle bereitet große Schwierigkeiten. Als außerordentlich problematisch kommt hinzu, dass bei den Galvani'schen Zellen die positiven Kationen zum Pluspol und die negativen

Anionen zum Minuspol verschoben werden, was überhaupt nicht mit dem Vorwissen aus dem Physikunterricht und der Lebenswelt der Schüler zusammen passt. Für diesen Sachverhalt wird den Schülern selten eine Erklärung angeboten, wodurch sich Fehlvorstellungen verstärken können und die richtige Benennung der Elektroden erschwert wird.

Ziel und Grundsätze der Arbeit

Das Erkennen von Fehlvorstellungen ist die Grundlage für die gezielte Optimierung des schulischen Lernprozesses von Schülern. BURGER weist ausdrücklich darauf hin, wie seine und MAROHNs Studienergebnisse in einem „zweiten Schritt“ zur Optimierung des Chemieunterrichtes beitragen können: *„Die vorliegende Arbeit (die Studie von MAROHN und BURGER) kann dem Lehrer einige Informationen und Anregungen geben. Es ist auch denkbar, daß Chemiedidaktiker, die Unterrichtskonzeptionen entwickeln, die hier vorliegenden Ergebnisse aufgreifen“*. [Burger 2000, S. 224] Da bislang keine Unterrichtskonzeption bekannt geworden ist, welche die Erkenntnisse von MAROHN und BURGER unterrichtspraktisch berücksichtigt, ist es das Ziel dieser Arbeit eine solche vorzustellen. Die nachstehenden Schlussfolgerungen aus den Erkenntnissen von MAROHN und BURGER bilden dabei einen Teil der 10 Grundsätze der erarbeiteten Konzeption.

1. Der Ladungstransport im Elektrolyten sollte deutlich thematisiert werden. Die Ursache und damit auch die Notwendigkeit der Ionenleitung muss den Schülern soweit verständlich sein, dass keine Notwendigkeit für ergänzende Theorien (evtl. Fehlvorstellungen, siehe oben) bleibt. Auch der Widerspruch, dass in den Galvani'schen Zellen positive Ionen zum Pluspol und negative zum Minuspol verschoben werden, fällt damit weg.
2. Auf die Verwendung von Elektrolytbrücken und Diaphragmen sollte zumindest bis zur vollständigen Aufklärung des *Leitungsmechanismus im Elektrolyten* konsequent verzichtet werden. Da aber im weiterführenden Unterricht nicht auf sie verzichtet werden kann, sollten dann ihr Aufbau und ihre Funktion detailliert besprochen werden, um auf diese Weise den oben erwähnten Fehlvorstellungen entgegen zu wirken.
3. Die Definition von *Anode* und *Katode* sollte allgemein genug sein, um die Vielfalt der Stoffumsätze an den Elektroden zuzulassen, es können z.B. Metalle, Gase, Flüssigkeiten und Ionen an den Elektroden reagieren. Sie sollte dabei aber auch die Adressaten für Elektronenabgabe und -aufnahme eindeutig benennen. Nur so ist es für die Schüler möglich, Anode und Katode zweifelsfrei zu identifizieren und die Elektrodenreaktionen sowie die Stromflussrichtung vorherzusagen.

4. Die Verwendung der Begriffe Minus- und Pluspol sollte auf ein notwendiges Maß, z.B. zum Aufbau von Schaltungen, reduziert und genau abgegrenzt werden. Die Begriffe stammen ursprünglich aus der Elektrotechnik und sind eigentlich als Anschlüsse einer Spannungsquelle definiert. In der Elektrochemie sollten die Begriffe Anode und Katode bevorzugt werden. Demzufolge sollten im Unterricht Anode und Katode einer Elektrolysezelle nicht als Pole sondern als *Kontakte vom Plus- oder Minuspol der Spannungsquelle* angesprochen werden. In Galvani'schen Zellen hingegen können Anode und Katode mit Minus- und Pluspol bezeichnet werden, weil Galvani'sche Zellen Spannungsquellen sind.

Definition Pol und Elektrode

Der Begriff „Pol“ entstammt der Elektrotechnik und bezeichnet die Anschlüsse einer Spannungsquelle (siehe Abbildung unten).

**Am Pluspol werden Elektronen in die Spannungsquelle „hineingezogen“.
Am Minuspol werden Elektronen aus der Spannungsquelle „herausgedrückt“.**

Der Begriff „Elektrode“ hingegen stammt aus der Elektrochemie (siehe Abbildung 1 unten) und ist nach FARADAY ein Elektronenleiter, der in einen Elektrolyt hineinragt. Allgemeiner könnte man sagen:

Elektroden sind Elektronenleiter, die in einen anderen Stoff hineinragen.

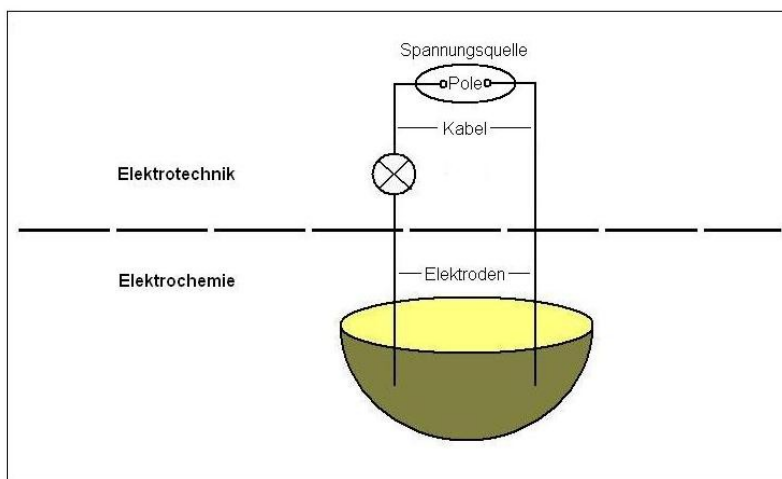


Abbildung 1: Unterscheidung Pol und Elektrode

Des Weiteren werden im vorgestellten Konzept die Grundsätze des Ansatzes „Chemie fürs Leben“ berücksichtigt. (Details siehe [Flint 2001]) Sie sollen die Akzeptanz bei den Schülern und die Lernwirksamkeit des Konzeptes erhöhen.

5. *Wir betrachten nicht die Alltagschemie als strukturierendes Element des Unterrichts, sondern Stoffe aus dem Alltag als Untersuchungs- und Anschauungsmaterial!*

6. *Wann immer es möglich und sinnvoll ist, wollen wir „Laborchemikalien“ durch Stoffe aus dem Alltag ersetzen!*
7. *Die Herausarbeitung grundlegender Prinzipien und auch ihre Verknüpfung zu systemhaften Kenntnissen soll zunächst auf phänomenologischer Ebene erfolgen!*
8. *Ein Übergang auf die formale Behandlung erfolgt erst dann, wenn das grundlegende Prinzip oder im kleinen Bereich die Reaktion bekannt ist!*
9. *Theorie wird nur dann vermittelt, wenn sie gebraucht wird, nur so viel wie nötig und vor allem nur so viel wie verständlich ist!*
10. *Schülerexperimente sollen so oft wie möglich durchgeführt werden, um die Motivation zu steigern, manuelle Fähigkeiten zu schulen und zum aktiven Handeln anzuregen!*

[Flint 2001, S. 71f]

Da die Elektrochemie ein relativ umfangreiches Teilgebiet der Chemie ist, muss für eine Unterrichtskonzeption eine sinnvolle Auswahl von Inhalten erfolgen, um sie für die Nutzung im Schulunterricht kompatibel zu gestalten. Dies geschah durch eine Analyse der bundesweiten curricularen Vorgaben, die im Folgenden beschrieben ist.

Analyse der bundesweiten curricularen Vorgaben

Deutschlandweit sind die Unterrichtsinhalte für die gymnasiale Oberstufe aus den „Einheitlichen Prüfungsanforderungen in der Abiturprüfung“ (EPAs) in Form von bundeslandspezifischen Oberstufen-Kerncurricula abgeleitet worden. Diese geben die Inhalte in Form von Kompetenzen verbindlich, aber relativ offen vor. Das Ergebnis der Analyse aller bundesweiten Oberstufen-Kerncurricula ist in Tabelle 1 (siehe unten) dargestellt. Da in wenigen Bundesländern schon in der Klassenstufe 10 elektrochemische Grundlagen thematisiert werden, wurden in den Fällen zusätzlich die entsprechenden Sekundarstufen-Curricula berücksichtigt.

Die Curricula unterscheiden sich in ihren Inhaltsvorgaben zum Thema Elektrochemie kaum. Demzufolge wurden die meisten Themen in das erarbeitete Unterrichtskonzept aufgenommen. Einige Themen, wie z.B. *die elektrolytische Leitfähigkeit* wurden grau gekennzeichnet, weil sie nicht explizit im Konzept behandelt werden. Die Einbindung dieser grau gekennzeichneten Themen hätte entweder den „roten Faden“ des Konzeptes verschleiert oder, wie im Falle der *Chlor-Alkali-Elektrolyse* und den *Grundlagen der Korrosion*, aufgrund ihres Umfangs den Rahmen der Arbeit gesprengt. Im Konzept sind jedoch Anknüpfungspunkte gekennzeichnet, an denen die Erarbeitung dieser Themen sinnvoll erfolgen kann. Die Behandlung der *elektrochemischen Doppelschicht* zur Erklärung der Entstehung des Elektrodenpotentials ist im Konzept nicht vorgesehen. Statt

dessen wird ein *thermodynamisches Erklärungsmodell* genutzt, welches die Entstehung damit veranschaulicht, dass die potentielle Energie (genauer die Freie Reaktionsenthalpie) der Halbzellen-Reaktion auf Ladungen (Elektronen) übertragen wird (siehe Kapitel 14 und 15). Der Autor entschied gegen das Doppelschichtmodell und für die thermodynamische Variante, weil das Doppelschichtmodell spätestens bei Nichtmetall-Elektroden, wie z.B. der Wasserstoffelektrode, unanschaulich wird und weil die thermodynamische Variante unter anderem sehr gute Anknüpfungsmöglichkeiten zur Schul-Thermodynamik (im Lehrplan meistens hinter der Elektrochemie) bietet. Außerdem erwächst es aus dem Physikunterricht (Definition der Spannung) und bereitet einen schlüssigen Weg zur Nernst'schen Gleichung. Es ist dennoch mit etwas Kreativität möglich, die entsprechenden Kapitel 14 und 15 zu Gunsten des Doppelschichtmodells umzumünzen. Beide Erklärungsmodelle im Unterricht nebeneinander einzusetzen hält der Autor allerdings für wenig sinnvoll.

Unterrichtsinhalte der Elektrochemie	Baden-Württemberg	Bayern	Berlin	Brandenburg	Bremen	Hamburg	Hessen	Mecklenburg - Vorpom.	Niedersachsen	Nordrhein-Westfalen	Rheinland-Pfalz	Saarland	Sachsen	Sachsen-Anhalt	Schleswig-Holstein	Thüringen	ausgewählte Themen
Elektrolyse:																	
- Elektrolysen in wässriger Lösungen	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
- Ionenleitung (Ladungstransport)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
- elektrolytische Leitfähigkeit										x	x			x		x	
- Konduktometrie										x	x					x	
- Elektrolyse von Wasser	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
- Faraday'sche-Gesetze			x	x			x	x		x	x		x	x	x	x	
- Überspannung	x	x	x	x			x	x		x	x				x	x	
- Chlor-Alkali-Elektrolyse	x	x	o	o	o		x	o		o	o			o	o	x	
- Raffination von Metallen (z.B. von Kupfer)	x		o	o	o		x	o		o	o		x	o	o	x	
- Schmelzfluss-Elektrolyse	x		o	o	o		x	o		o	o	x		o	o	x	
- Galvanotechnik			o	o	o		x	o		o	o		x	o	o		
Galvani'schen Zelle:																	
- Potential einer Metall/Metallion-Elektrode	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
- elektrochemische Doppelschicht									x	x				x		x	
- Aufbau Galvani'scher Zellen	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
- Behandlung ausgewählter Primärelemente	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
- Behandlung ausgewählter Sekundärelem.	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
- Behandlung ausgewählter Brennstoffzellen	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
- das Zellsymbol																	
- die elektrochemische Spannungsreihe	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
- Anwendung Spannungsreihe auf Redoxreaktionen	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
- Berechnung Zellspannung unter Standardbed.	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
- freie Reaktionsenthalpie und Zellspannung						x	x			x							
- Abhängigkeit Elektrodenpotentials von der Konzentration	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x		x	x	x	x	x
- Behandlung des Konzentrationkette	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x		x	x	x	x	x
- Abhängigkeit Elektrodenpotentials von der Temperatur																	
- Behandlung der Temperaturkette																	
- Nernst'sche-Gleichung	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x		x	x	x	x	x
- Anwendungen der Nernst'schen Gleichung	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x		x	x	x	x	x
Elektrochemische Korrosion																	
- Säure- und Sauerstoff-Korrosion	x	x	x	x			x	x		x	x	x	x	x	x	x	x
- Korrosionsschutz	x	x	x	x			x	x		x	x	x	x	x	x	x	x

das Thema ist laut Curriculum verbindlich	x
laut Curriculum besteht die Wahl zwischen den Themen	o
das Thema wird in das Unterrichtskonzept aufgenommen	
im Unterrichtskonzept werden Anknüpfungspunkte für das Thema gegeben	

Tabelle 1: Analyse der bundesweiten Oberstufen-Curricula

Aufbau der Unterrichtskonzeption

Die vorliegende Unterrichtskonzeption stellt einen möglichen Gang durch die Schul-Elektrochemie dar. Es war dem Autor nicht möglich und wurde auch nicht für notwendig erachtet, alle Unterrichtsinhalte, welche in die Schul-Elektrochemie insgesamt einfließen können, in der vorliegenden Unterrichtskonzeption zu „verbauen“. Vielmehr wurde eine Auswahl der wichtigsten Inhalte getroffen (siehe Curriculum-Analyse oben). Diese orientierte sich, abgesehen von den Kerninhalten der Elektrochemie wie Elektrolyse, Galvani'sche Zelle, Nernst'sche Gleichung u. v. m., an den von MAROHN [Marohn 1999] und BURGER [Burger 2000] aufgedeckten Schülerfehlvorstellungen. Es wurde darauf geachtet, dass gerade diese Fehlvorstellungen durch die Inhaltsauswahl zumindest theoretisch vermieden werden können. In den Themen selbst wurde großer Wert auf Verallgemeinerungen gelegt. Es sollen Grundprinzipien herausgearbeitet werden, um den Schülern die Vernetzung der elektrochemischen Themen untereinander und den Überblick über die Vielzahl der Möglichkeiten in der Elektrochemie zu erleichtern. Außerdem steht die selbstständige Schülerarbeit im Vordergrund, weshalb die beschriebenen Experimente zum Großteil als Schülerexperimente ausführbar sind (siehe Ziel und Grundsätze der Arbeit).

Die gesamte Unterrichtskonzeption gliedert sich in vier Konzeptbausteine wie folgt:

1. Von der „Strom leitenden“ Kartoffel zur Elektrolyse - Eine Einführung in die Elektrochemie
2. Vom „umgekehrten Hittorf“ zu Kiwi, Kohlrabi und Co - Die Erarbeitung der Grundprinzipien elektrochemischer Spannungsquellen
3. Electron meets energy - Eine Einführung in die quantitativen Beziehungen der Elektrochemie
4. Großtechnische Prozesse, Korrosion und Korrosionsschutz - Die Erarbeitung ausgewählter großtechnischer Verfahren der Elektrochemie, der Korrosion und des Korrosionsschutzes

Die Abfolge der vier Bausteine ist nicht zwingend vorgeschrieben. Sie stellt in der vom Autor gewählten Reihenfolge aber eine sinnvolle Variante dar. Zusammen bilden alle vier Konzeptbausteine einen geschlossenen Unterrichtsgang durch die wichtigsten Themen der Elektrochemie. Nicht aufgeführte Themen können an passender Stelle in das Konzept eingewoben werden. Hinweise dazu finden sich an entsprechenden Stellen im Text.

Von der Strom leitenden Kartoffel zur Elektrolyse

Hinweise zum Text

Ein Unterrichtskonzept / einen Unterrichtsgang im Fließtext übersichtlich darzustellen ist schwierig. Das folgende Konzept besteht im Wesentlichen aus einer logischen Abfolge von Schülerversuchen, deren Auswertungen/Schlussfolgerungen zu neuen Erkenntnissen auf Schülerseite führen sollen. Mit der Auswertung der Versuche ergeben sich immer wieder neue Problemstellungen/Fragestellungen, welche zu weiteren Untersuchungen überleiten und so das Unterrichtsgeschehen in Fluss bringen. Damit dieser logische Unterrichtsgang (der rote Faden) im Fließtext trotz zahlreicher, notwendiger Hinweise und Anmerkungen erkennbar bleibt, werden diese grau unterlegt.

Notwendige Vorkenntnisse der Schüler

Um die vorliegende Unterrichtseinheit für die Schüler erfolgreich durchführen zu können, sollte die Dissoziationstheorie und der erweiterte Redoxbegriff mit Oxidationszahlen von den Schülern verstanden sein. Besonders die Dissoziationstheorie ist die Grundlage für das Verständnis des Leitungsvorganges im Elektrolyten und damit der Elektrolysen und Galvani'schen Zellen.

1. Der Einstieg

Der Einstieg in die Unterrichtseinheit sollte möglichst originell erfolgen, um die Schüler für das Thema zu motivieren. Er sollte Fragen aufwerfen, welche als Anknüpfung für anschließende Untersuchungen dienen.

Folgendes Szenario könnte den Schüler als Einstieg dargeboten werden:

Der Schüler XY plant für seine Freunde und sich eine Party. Um gute Musik spielen zu können, besorgt er sich einen mp3-Player und leistungsfähige Lautsprecher. Als die Party dann beginnen soll stellt er mit Erschrecken fest, dass er den mp3-Player und die Lautsprecher nicht miteinander verbinden kann. Beide Anschlusskabel mündeten in jeweils einem Stecker, an Stelle von Stecker und Buchse. Was soll er nun tun?

Statt lange zu suchen, erinnert er sich an seinen Chemieunterricht und besorgt sich schnell eine Kartoffel ...

Versuch 1: Die Musikkartoffel (inspiriert durch [Gruß 2007])

Geräte: „Musikquelle“ (z.B. CD-Player, Radio, mp3-Player mit möglichst großer Lautstärke) mit passendem Anschlusskabel, Lautsprecher (z.B. Aktiv-PC-Lautsprecher mit ca. 30 Watt Sinus-Leistung) mit passendem Anschlusskabel (Beide Anschlusskabel so wählen, dass sie nicht verbunden werden können!)

Chemikalien: Speisekartoffel

Durchführung: Die Musikquelle und der Lautsprecher werden mit ihrem jeweiligen Kabel verbunden und die Musikquelle mit hoher Lautstärke gestartet. Beide Kabelenden werden direkt nebeneinander in eine Kartoffel gesteckt. Der Abstand der Anschlüsse in der Kartoffel kann variiert werden.

Beobachtungen: Mit dem Einstecken beider Anschlüsse in die Kartoffel ertönt die Musik. Bei zunehmendem Abstand der Anschlüsse in der Kartoffel nimmt die Lautstärke stark ab.

Deutung: Musik wird durch elektrischen Strom (hochfrequenter Wechselstrom) übertragen. Die Kartoffel muss demnach, ähnlich einem Metall, den elektrischen Strom leiten.

Überleitung zu Versuch 2: Das eventuell bei den Schülern hervorgerufene Erstaunen kann nun zusammen mit dem Lehrer in eine konkrete, bearbeitbare Fragestellung/ Arbeitsauftrag geleitet werden, wie z.B. „Leitet eine Kartoffel nur den speziellen Strom der Musikübertragung oder ist sie ähnlich einem Metall auch für „normalen“ Strom leitfähig?“.

Ist dieser Sachverhalt von den Schülern bereits verstanden, kann mit der Untersuchung einzelner Kartoffelinhaltsstoffe (Versuch 3) fortgefahren werden.

2. Nachweis der elektrischen Leitfähigkeit

Versuch 2: Die Kartoffel als elektrischer Leiter

Geräte: Batterie (4,5 V oder 9 V), 2 Stahlnägel oder 2 Kohleelektroden (Bleistiftminen), Low-Current-LED (leuchtet ab 2 mA)

Chemikalien: Speisekartoffel

Durchführung: Eine Batterie, eine LED und zwei Nägel werden mit Kabeln zu einem Stromkreis verbunden. Auf die Polung der LED ist zu achten (kurzer Fuß an den Minuspol der Spannungsquelle)! Beide Stahlnägel werden miteinander in Kontakt gebracht, um den Stromkreis und die LED zu testen. Anschließend werden beide Nägel im Abstand von maximal 5 mm in die Kartoffel gesteckt.

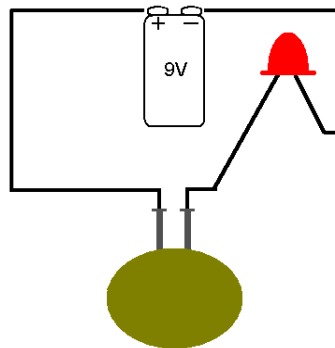


Abbildung 2: Aufbau Versuch 2

Beobachtungen: Bei geschlossenem Stromkreis leuchtet die LED. Stecken die Nägel in der Kartoffel, dann leuchtet die LED ebenfalls, aber deutlich schwächer.

Deutung: Die Kartoffel leitet definitiv den elektrischen Strom. Sie leitet den Strom aber schlechter als die metallischen Nägel.

Praktischer Hinweis: Die Funktionsfähigkeit einer LED konnte in zahlreichen Versuchen problemlos direkt an einer 9-V-Batterie getestet werden, ohne dass diese zerstört wurde.

Überleitung zu Versuch 3: Nachdem die vermutete, elektrische Leitfähigkeit der Kartoffel anschaulich bewiesen ist, könnten die Schüler Hypothesen zur Ursache der Leitfähigkeit aufstellen. Wahrscheinlich ist, dass die Leitfähigkeit mit den in der Kartoffel enthaltenen Stoffen zusammenhängt. Da die Kartoffel im Wesentlichen aus Wasser, Stärke, Zucker, organischem Material und Salzen besteht, könnten von den Schülern eventuell mehrere Hypothesen über die Ursache der elektrischen Leitfähigkeit aufgestellt werden. In einem klärenden Experiment sollten dann die einzelnen Bestandteile der Kartoffel auf ihre elektrische Leitfähigkeit untersucht werden.

3. Nachweis der elektrischen Leitfähigkeit durch Ionen

Didaktische Anmerkung: In der Regel werden die Schüler bereits wissen, dass nur die Lösungen den elektrischen Strom leiten, in denen frei bewegliche Ionen enthalten sind. Dieses Wissen kann dann reaktiviert und das folgende Experiment als Bestätigungsexperiment gestaltet werden.

Versuch 3: Leitfähigkeit von „reinem“ Wasser ohne und mit Zusätzen

Geräte: 2 Kohleelektroden (Bleistiftminen) oder 2 passivierte Stahlnägel ⁴ (siehe Anhang), 5 50-mL-Bechergläser, Glasstab, 9-V- oder 4,5-V-Batterie, 2 Kabel, 4 Klemmen, Glühbirne mit Halterung (Glühbirne: 0,20 - 0,30 A bei 9-V-Batterie; 0,07 - 0,10 A bei 4,5-V-Batterie)

Chemikalien: Leitungswasser, Stärke, Zucker, Öl, Glaubersalz (Na_2SO_4)

Durchführung: Die Schaltung wird wie unten gezeigt aufgebaut. Mit dem Testen von „reinem“ Wasser wird begonnen. Die Nägel sollten einen Abstand von mindestens 1 cm haben. VORSICHT: Berühren sich die Nägel kann die Glühbirne durchbrennen. In weiteren Bechergläsern wird dem Wasser jeweils ein anderer Stoff (Stärke, Zucker, Öl, Glaubersalz) hinzugegeben und die Leitfähigkeit der Lösung überprüft.

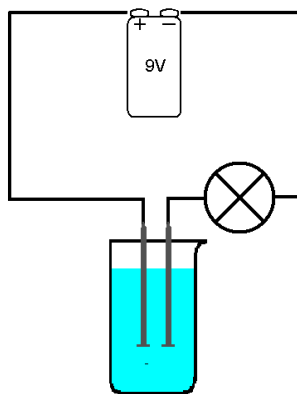


Abbildung 3: Aufbau Versuch 3

Beobachtungen: Die Lampe leuchtet nur bei der Glaubersalz-Lösung. Nur in der Glaubersalz-Lösung ist eine deutliche Stoffumwandlung in Form von Gasentwicklungen an den Elektroden beobachtbar.

Deutung: Wenn sich im Wasser Ionen befinden, leitet die Lösung den elektrischen Strom. Wenn Strom fließt, finden Stoffumwandlungen, also chemische Reaktionen, statt.

Fachlicher Hinweis: An den Elektroden wird Wasser zersetzt, H_2 - und O_2 -Entwicklung.

⁴ Die passivierten Stahlnägel sind in diesem Versuch als Alternative zu den Kohleelektroden gedacht.

Didaktische Anmerkung: Die Schüler sollen bei dem Versuch erkennen, dass für die elektrische Leitfähigkeit einer Flüssigkeit ein gelöstes Salz notwendig ist. Außerdem sollten die Schüler wissen, dass Salze in wässrigen Lösungen in Ionen dissoziieren und somit die frei beweglichen Ionen in der Lösung als Ursache für die elektrische Leitfähigkeit erkennen (siehe Voraussetzungen). Es muss hervorgehoben werden, dass keine Elektronen durch die Lösung fließen, denn dann hätte auch bei „reinem“ Wasser eine Leitfähigkeit feststellbar sein müssen.

An dieser Stelle kann sinnvoll die Definition des Elektrolyten erfolgen.

Definition Elektrolyt

Ein Elektrolyt ist ein Medium, dass durch frei bewegliche Ionen elektrisch leitfähig ist.

Die einfachste Art einen Elektrolyten herzustellen, ist das Lösen eines Salzes in Wasser.⁵

Überleitung zu Versuch 4a/b, 4c oder 4d: Dass an den Nägeln chemische Reaktionen stattfinden, sollte als Effekt festgehalten werden. Zusammen mit den Schülern könnten nun Hypothesen zum Mechanismus der elektrischen Leitung im Elektrolyten aufgestellt werden. Was passiert mit den Ionen?

Ist das geschehen, können zur Aufklärung des Mechanismus die folgenden Versuche des 4. Kapitels durchgeführt werden.

⁵ Der Verweis auf andere Elektrolyte wie z.B. Salzschnmelzen, organische Elektrolyte (ionische Flüssigkeiten), Festelektrolyte (ionenleitende Keramiken z.B. in der Lambda-Sonde) wäre sinnvoll.

4. Der Mechanismus der „Ionenleitung“

Versuch 4a: Ionenverschiebung der Anionen

Geräte: 2 Kohleelektroden (Bleistiftminen) oder 2 passivierte Stahlnägel (siehe Anhang), Gleichspannungsquelle (20 – 30 V) oder mindestens 3 zusammengesteckte 9-V-Batterien (siehe Anhang), Objektträger, weißes Garn oder Zwirn aus Baumwolle, Pinzette, Filterpapier, Schere, Pipette, 2 Kabel mit 4 Klemmen

Chemikalien: Lebensmittelfarbe E 124 (Cochenillerot A), Natriumsulfat-Lösung $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ mol/L}$

Durchführung: Ein Objektträger wird wie unten dargestellt präpariert. Dazu wird das trockene Filterpapier mit den Elektroden und den Anschlussklemmen auf dem Objektträger fixiert und anschließend mittels Pipette mit Natriumsulfat-Lösung getränkt. Eventuell muss das Filterpapier dann durch Drehen der Elektroden gestrafft werden. Die überschüssige Lösung sollte mit saugfähigem Papier entfernt werden. Quer über das Filterpapier wird ein mit Cochenillerot getränktes Stück Garn gelegt und die Spannung auf 20 - 30 V hoch geregelt.

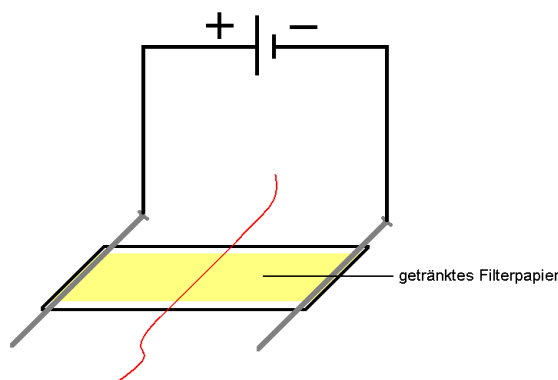


Abbildung 4: Aufbau Versuch 4a

Beobachtungen: Nach 10 - 15 Minuten (je nach Spannung) ist ein 5 - 6 mm breiter, roter Streifen vom Garn aus in Richtung der Elektrode, welche mit dem Pluspol der Spannungsquelle verbunden ist, sichtbar. Durch das Garn ist die Startlinie des Farbstoffes jederzeit erkennbar. An den Elektroden ist eine leichte Gasentwicklung beobachtbar.

Deutung: Cochenillerot besteht aus einem Anion, welches eine rote Farbe hervorruft, und einem keine Farbe hervorruufenden Kation. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass bei Stromfluss entweder nur die Anionen oder die An- und Kationen zu einer Elektrode verschoben werden.

Fachlicher Hinweis: Cochenillerot besteht aus einem dreifach negativ geladenen Anion, welches eine rote Farbe hervorruft, und drei Natrium-Ionen. Das Cochenille-Anion wird zusammen mit den Sulfat-Ionen des Natriumsulfats zum Ladungsausgleich an die Elektrode gezogen, an der die Oxidation stattfindet. Denn an dieser Elektrode (Anode) werden Teilchen (Wassermoleküle) durch Elektronenabgabe positiviert (oxidiert)

(z.B. $3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^-$). Der Elektrolyt an dieser Elektrode enthält demnach mehr positiv als negativ geladene Ionen und zieht deshalb negative Ionen und damit auch die Ionen des Farbstoffes an. An der anderen Elektrode wird ebenfalls Wasser zersetzt.

($2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$)

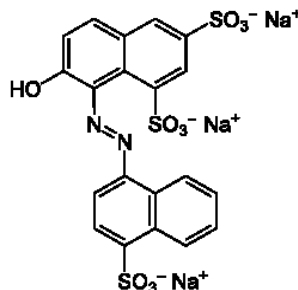


Abbildung 5: Cochenillerot A

Praktischer Hinweis: Das Filterpapier kann bei hoher Raumtemperatur und Luftzug schneller austrocknen, was den Versuch frühzeitig abbricht! Um dem vorzubeugen, kann das getränkte Filterpapier zweilagig auf den Objektträger gelegt werden.

Bei Verwendung von Kohle-Elektroden kann die Elektrode vom Pluspol der Spannungsquelle (Anode) geringe, oberflächige Auflösungserscheinungen zeigen, denn der entstehende Sauerstoff reagiert zum Teil mit dem Elektrodenmaterial zu Kohlenstoffdioxid.

Didaktische Anmerkung: Die Schüler sollten vor Versuchsbeginn über den salzartigen Aufbau von Cochenillerot informiert werden, wobei es aber nebensächlich ist, die Struktur des Anions genau zu betrachten. Es kommt lediglich auf die Ladung und die Verschiebungsrichtung der Ionen an.

Es sollte auch noch keine Begründung für die Ionenverschiebung gegeben werden. Vielmehr muss vermieden werden, dass die Schüler zu dem Schluss kommen, dass die Elektroden sich durch den Kontakt zum Plus- oder Minuspol der Spannungsquelle aufladen und dadurch die Ionen anziehen. Dem ist nicht so!

Überleitung zu Versuch 4b: Ob sich nun die Anionen und Kationen gleich oder entgegengesetzt verhalten, bleibt zu prüfen. Dazu ist jedoch ein Farbstoff notwendig, in dem die Kationen eine Färbung verursachen, z.B. Methylenblau-Lösung.

Versuch 4b: Ionenverschiebung der Kationen

Geräte: siehe Versuch 4a

Chemikalien: Methylenblau-Lösung $c(\text{Mb}) = 0,0125 \text{ mol/L}$ {0,4 Gew%; $M(\text{Mb}) = 319,86 \text{ g/mol}$ }, Natriumsulfat-Lösung $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ mol/L}$

Durchführung: Die Durchführung erfolgt wie unter Versuch 4a beschrieben, das Garn wird jedoch mit einer Methylenblau-Lösung getränkt.

Beobachtungen: Nach 10 - 15 Minuten (je nach Spannung) ist ein 3 - 4 mm breiter, blauer Streifen vom Garn in Richtung der Elektrode sichtbar, die mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbunden ist. Die Kationen werden also nicht zur gleichen Elektrode verschoben wie die Anionen, die Verschiebungsrichtung ist der der Anionen entgegengesetzt. An den Elektroden ist eine leichte Gasentwicklung beobachtbar.

Deutung: Methylenblau besteht aus einem Kation, welches eine blaue Färbung hervorruft. Das Anion verursacht keine Färbung. Die An- und Kationen werden zu entgegengesetzten Elektroden verschoben.

Fachlicher Hinweis: Methylenblau besteht aus einem einfach geladenen Kation, welches eine blaue Farbe hervorruft, und Chlorid-Ionen. Das Kation wird zusammen mit den Natrium-Ionen des Natriumsulfats zum Ladungsausgleich an die Elektrode gezogen, an der eine Reduktion stattfindet. Denn an dieser Elektrode (Katode) werden Teilchen (Wassermoleküle) durch Elektronenaufnahme negativiert (reduziert), z.B. $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^- + 2 \text{e}^-$. Der Elektrolyt an dieser Elektrode enthält demnach mehr negativ als positiv geladene Ionen und zieht deshalb positive Ionen und damit auch die Ionen des Farbstoffes an. An der anderen Elektrode wird ebenfalls Wasser zersetzt, ($3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^-$).

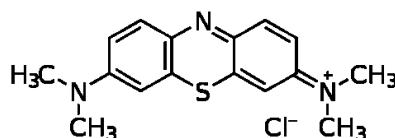


Abbildung 6: Methylenblau

Praktischer Hinweis: wie zu Versuch 4a

Didaktische Anmerkung: wie zu Versuch 4a

Versuch 4c: gleichzeitige Ionenverschiebung von An- und Kationen

(alternativ zu 4a/b)

Geräte: siehe Versuch 4a

Chemikalien: Lebensmittelfarbe E 124 (Cochenillerot A), Methylenblau-Lösung $c(\text{Mb}) = 0,0125 \text{ mol/L}$ {0,4 Gew%; $M(\text{Mb}) = 319,86 \text{ g/mol}$ }, Natriumsulfat-Lösung $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ mol/L}$

Durchführung: Die Durchführung erfolgt wie unter Versuch 4a beschrieben, nur unter Verwendung zweier farbgetränkter Garne. Das blaue Garn sollte näher an der Elektrode liegen, die mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbunden ist (siehe unten). Der Abstand zwischen beiden Garnen sollte 3 - 4 mm betragen.

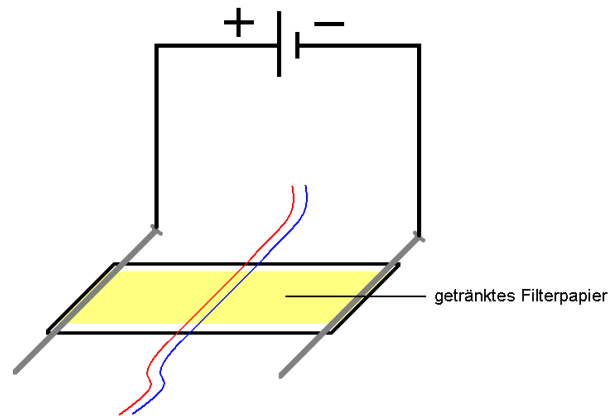


Abbildung 7: Aufbau Versuch 4c

Beobachtungen: Nach 10 - 15 Minuten (je nach Spannung) sind ein 5 - 6 mm breiter, roter und ein 3 - 4 mm breiter, blauer Streifen ausgehend von den Garnen sichtbar. Die Farbstreifen zeigen in entgegengesetzte Richtungen. An den Elektroden sind leichte Gasentwicklungen beobachtbar.

Deutung: siehe Versuch 4a und 4b

Versuch 4d: gleichzeitige Ionenverschiebung von An- und Kationen (Demo)

Geräte: 2 Kohleelektroden (Bleistiftminen), oder 2 passivierte Stahlnägel (siehe Anhang), Gleichspannungsquelle (30 V) oder mindestens 3 zusammengesteckte 9-V-Batterien (siehe Anhang), Objektträger, weißes Garn oder Zwirn (aus Baumwolle!), Pinzette, saugfähiges Papier, Einmachfolie (siehe Anhang), Schere, 2 Kabel mit 4 Klemmen

Chemikalien: Lebensmittelfarbe E 124 (Cochenillerot A), Methylenblau-Lösung $c(\text{Mb}) = 0,0125 \text{ mol/L}$ {0,4 Gew%; $M(\text{Mb}) = 319,86 \text{ g/mol}$ }, Natriumsulfat-Lösung $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ mol/L}$

Durchführung: Die Einmachfolie wird wie im Anhang beschrieben in vier Lagen übereinander gelegt und anschließend ca. 10 min in Natriumsulfat-Lösung zum Quellen eingelegt. Die getränkte, vierlagige Einmachfolie wird möglichst feucht (nicht abtropfen!) auf den Objektträger gelegt und die Elektroden wie unten dargestellt angebracht. Oberflächige Feuchtigkeit wird vorsichtig mit saugfähigem Papier entfernt, damit die Farbe der Garne nicht zerläuft. Zwei farbgetränkte Garne werden wie in Versuch 4c oder vier Garne wie unten dargestellt auf der Einmachfolie verteilt. Der Abstand zwischen den Garnen sollte 7 - 10 mm betragen. Erst der fertig präparierte Objektträger wird auf den Overhead-Projektor gelegt, denn die Einmachfolie trocknet auf der warmen Projektorfläche schnell aus. Aus diesem Grund sollte dann auch unmittelbar eine Gleichspannung von ca. 30 V entweder unter Verwendung einer entsprechenden Spannungsquelle oder durch mindestens drei zusammengesteckte 9-V-Batterien angelegt werden. (Tipp: Bei Verwendung eines Auflichtprojektors trocknet die Folie nicht so schnell aus!)

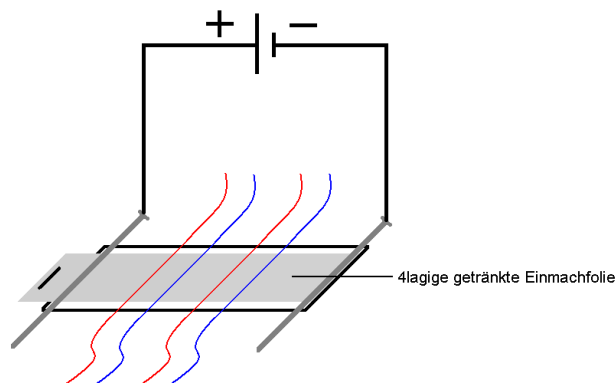


Abbildung 8: Aufbau Versuch 4d

Beobachtungen: Nach 10 - 15 Minuten (je nach Spannung) sind zwei 3 - 4 mm breite, rote Streifen ausgehend von den roten Garnen in eine Richtung und 2 - 3 mm breite, blaue Streifen ausgehend von den blauen Garnen in die entgegengesetzte Richtung sichtbar.

Deutung: siehe Versuch 4a und 4b

Hinweis: Die Vier-Garn-Variante schließt aus, dass die Farbstoffe immer zur nächst gelegenen Elektrode verschoben werden, denn zu dieser Auffassung könnten Schüler in den Versuchen 4a/b und 4c kommen.

Zusammenfassung der Erkenntnisse der 4er Versuche: Die Schüler erkennen, dass bei Stromfluss durch einen Elektrolyten die An- und Kationen zu verschiedenen Elektroden verschoben werden. Diese Erkenntnis kann nun genutzt werden, um den Elektroden Namen (noch keine Definitionen!) zu geben. Die gleichen Namen, zwar anders begründet, hat schon der Elektrochemie-Urvater MICHAEL FARADAY für die Elektroden vergeben:

Namensgebung der Elektroden

Die Elektrode, zu der die Anionen verschoben werden, nennen wir Anode.

Die Elektrode, zu der die Kationen verschoben werden, nennen wir Katode.

Überleitung zu Versuch 5a: Die Schüler haben erkannt, dass der Leitungsmechanismus im Elektrolyten mit der entgegengesetzten Verschiebung von An- und Kationen zusammenhängt. Doch was ist die Ursache dieser Verschiebung und wie funktioniert das? Da die Ionen elektrische Ladungen tragen, liegt es nahe auch eine elektrische Aufladung der Elektroden zu vermuten. Die Anode müsste sich positiv aufladen, um die negativen

Anionen anzuziehen und die Katode entsprechend negativ, für die positiven Kationen.⁶ Diese naheliegende, falsche und weit verbreitete Hypothese kann im folgenden Versuch untersucht werden!

Versuch 5a: Was zieht die Ionen an? (Filterbrücke)

Hinweis: Dieser Versuch macht wissenschaftlich gesehen wenig Sinn, da mehrere Parameter gleichzeitig verändert werden. Für den Chemieunterricht kann er jedoch sehr sinnvoll sein, weil er die Schüler davon überzeugen kann, dass die naheliegende „Aufladungstheorie“ der Elektroden nicht stimmen kann und so Fehlvorstellungen vermindert, Probleme beim Verständnis späterer elektrochemischer Themen verringert und weiterführende Untersuchungen motiviert werden.

Geräte: 2 Kohleelektroden (Bleistiftminen), 15 25-mL-Bechergläser, Schere, Pipette, weißes Garn oder Zwirn (aus Baumwolle!), Gleichspannungsquelle (mind. 20 V) oder mind. 3 zusammengesteckte 9-V-Batterien (siehe Anhang), 50 cm Filterpapierstreifen (oder mehrere kurze Stücke), 2 Kabel mit Klemmen

Chemikalien: Lebensmittelfarbe E 124 (Cochenillerot A), Natriumsulfat-Lösung $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ mol/L}$

Durchführung:

1. Das Filterpapier wird zu einem langen Streifen (mindestens 50 cm, 2 cm breit) geschnitten oder zusammengelegt. Anschließend wird es in Natriumsulfat-Lösung getränkt. 15 25-mL-Bechergläser werden in einer Reihe (Öffnung unten) aufgestellt. Die Bechergläser 1, 2 und 3 (siehe Abbildung unten) werden umgedreht, randvoll mit Natriumsulfat-Lösung gefüllt und mit dem langen, getränkten Filterpapierstreifen wie unten dargestellt verbunden. Es ist darauf zu achten, dass die drei gefüllten Bechergläser gleich hoch gefüllt sind! Der Filterpapierstreifen wird leicht in die Lösung des 2. Becherglases gebogen.



Abbildung 9: Aufbau Versuch 5a

⁶ Zu diesem Zeitpunkt ist es verlockend, die Ursache der Aufladung in der Polung der Spannungsquelle zu suchen, was jedoch falsch ist und spätestens bei den Galvani'schen Zellen keinen Sinn mehr ergibt!

In die gefüllten Bechergläser 1 und 3 (außen) werden Kohleelektroden gestellt, anhaftende Gasblasen werden entfernt und die Elektroden mit den Polen der Spannungsquelle verbunden (Elektrode in Becherglas 1 an den Pluspol der Spannungsquelle). Danach wird ein Stück mit Lebensmittelfarbe getränktes Garn direkt vor die Elektrode des 1. Becherglases auf dem Filterpapier quer gelegt. Dann regelt man die Spannung auf mindestens 20 V hoch.

Während des Versuches kann mit einem Voltmeter demonstriert werden, dass zwischen den Elektroden vom Minus- und Pluspol der Spannungsquelle eine hohe Spannung anliegt. Die Elektroden sollten sehr genau beobachtet werden.

2. Nach etwa 10 Minuten wird die Elektrode aus Becherglas 3 dichter an die andere herangebracht (ca. 2 cm vom Garn entfernt, siehe Abbildung unten) und der Versuch nach weiteren 5 Minuten beendet.

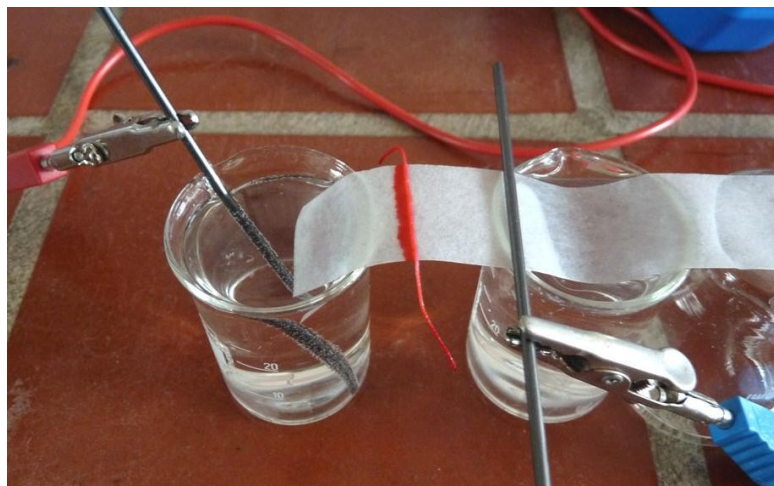


Abbildung 10: Verkürzung des Elektrodenabstandes

Beobachtungen: zu 1. An den Elektroden sind während des ersten Teils des Versuches keine Veränderungen beobachtbar. Der aufgebrachte Farbstoff verteilt sich gering zu beiden Richtungen. Selbst nach 10 Minuten ist keine konkrete Verschiebungsrichtung des Farbstoffstreifens auszumachen.

zu 2. Im zweiten Teil des Versuches sind Stoffumwandlungen in Form von Gasentwicklungen an beiden Elektroden feststellbar. Der rote Farbstoff wird deutlich zur Elektrode vom Pluspol der Spannungsquelle verschoben.

Schlussfolgerungen: Es wurde versucht, beide Elektroden mit einer hohen Spannung entsprechend der Theorie „aufzuladen“ und dennoch wurden die Cochenille-Anionen nicht in Richtung einer Elektrode verschoben. Da die Ionen ihre Ladung wahrscheinlich nicht während des Versuches verloren haben, muss geschlossen werden, dass keine Aufladung der Elektroden stattgefunden hat.

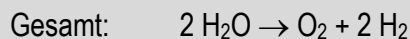
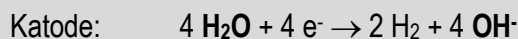
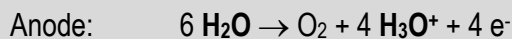
Im zweiten Teil des Versuches konnten an den Elektroden Stoffumwandlungen beobachtet werden. Sie sind der Beweis für an den Elektroden ablaufende, chemische Reaktionen.

Gleichzeitig wurden die Cochenille-Anionen deutlich in Richtung der Elektrode vom Pluspol der Spannungsquelle verschoben.

Es liegt also die Vermutung nahe, dass die Elektroden nicht aufgeladen wurden und stattdessen die chemischen Reaktionen an den Elektroden die Ionenverschiebung verursachen.

Fachliche Hinweise: Im ersten Teil des Versuches hat das Filterpapier durch seine Länge einen so hohen, elektrischen Widerstand, dass kein nennenswerter Stromfluss und dadurch auch keine Reaktionen an den Elektroden zustande kommen. Der Farbstoff verteilt sich durch Diffusion geringfügig und gleichmäßig zu beiden Elektroden.

Im zweiten Teil wird die Länge und damit der Widerstand des Filterpapiers stark verringert, so dass folgende Reaktionen an den Elektroden ablaufen können:



Das Becherglas Nummer 2 bremst eine Verschiebung des Farbstreifens, hervorgerufen durch Verdunstung der Lösung aus dem langen Filterpapier und daraus resultierendem Lösungsfluss von außen nach innen.

Versuch 5b: Was zieht die Ionen an? (Folie um Elektrode)

(alternativ zu Versuch 5a)

Geräte: 3 Kohleelektroden (Bleistiftminen), 3 20-mL-Bechergläser, Schere, Pipette, weißes Garn oder Zwirn (aus Baumwolle!), Frischhaltefolie, Gleichspannungsquelle (mindestens 20 V) oder mind. 3 zusammengesteckte 9-V-Batterien (siehe Anhang), Filterpapier, 3 Kabel mit Klemmen, zwei Magnete

Chemikalien: Lebensmittelfarbe E 124 (Cochenillerot A), Natriumsulfat-Lösung $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ mol/L}$

Durchführung:

Vorversuch: Mit zwei Magneten, zwischen denen sich eine Lage Frischhaltefolie befindet, kann die Idee des Versuches erläutert werden: Trotz einer dünnen Folie zwischen zwei Magneten ziehen sie sich an. Wenn die Ionen durch die Elektroden angezogen werden, müsste die Anziehung auch durch eine dünne Folie stattfinden können.

Hauptversuch: Drei Bechergläser werden mit Natriumsulfat-Lösung gefüllt und mit zwei Filterpapierstreifen verbunden (siehe Abb. 11). Es muss darauf geachtet werden, dass alle Bechergläser exakt die gleichen Füllstände haben, anderenfalls können diese mit einer Pipette ausgeglichen werden. Alle Bechergläser werden mit einer Kohleelektrode versehen, wobei eine Kohleelektrode in einem der beiden linken Bechergläser mit

Frischhaltefolie umgeben wird. Das rechte Becherglas wird an den Minuspol der Spannungsquelle angeschlossen. Die beiden anderen Bechergläser werden mit dem Pluspol verbunden. Anschließend wird jeweils auf die Mitte der Filterpapiere ein Stück mit Lebensmittelfarbe getränktes Garn quer gelegt und die Spannung auf mindestens 20 V hoch geregelt.

Während des Versuches kann mit einem Voltmeter demonstriert werden, dass jeweils zwischen den Elektroden, zwischen Minuspol und Pluspol, eine gleich hohe Spannung anliegt.

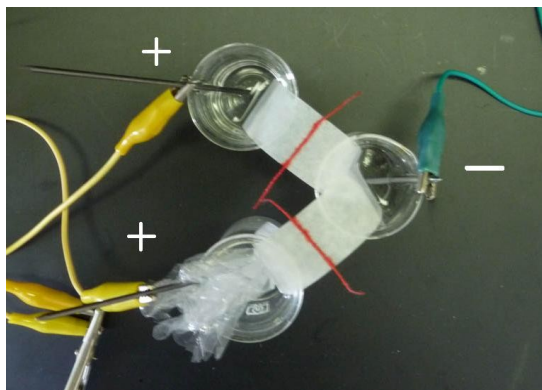


Abbildung 11: Aufbau Versuch 5b für eine sichtbare Anionenverschiebung

Beobachtungen: An beiden unumwickelten Elektroden kann eine Gasentwicklung beobachtet werden. Nach ca. 10 Minuten ist der rote Farbstoff nur zur unumwickelten Elektrode vom Pluspol der Spannungsquelle verschoben. Der Farbstoff auf dem anderen Filterpapier hat sich geringfügig zu beiden Elektroden verteilt.

Schlussfolgerungen: Obwohl zwei Elektroden mit dem gleichen Pol der Spannungsquelle verbunden sind, also nach der Theorie auch gleich positiv aufgeladen sein müssten, werden die Cochenille-Anionen nur zur unumwickelten Elektrode verschoben. An dieser Elektrode konnte eine Stoffumwandlung beobachtet werden, was ein Zeichen für eine ablaufende, chemische Reaktion ist. Der Vorversuch zeigte, dass die dünne Folie Anziehungskräfte „durch“ lässt.

Es liegt also die Vermutung nahe, dass die Elektroden nicht aufgeladen wurden und stattdessen die chemischen Reaktionen an den Elektroden die Ionenverschiebung verursachen.

Fachliche Hinweise: Die an den Elektroden stattfindenden Reaktionen entsprechen denen aus Versuch 5a. Die dünne Folie hat einen solch hohen elektrischen Widerstand, dass kein merklicher Stromfluss und damit Elektrodenreaktionen stattfinden.

Der Versuch kann natürlich auch mit sichtbarer Kationenverschiebung durchgeführt werden. Die Elektroden müssen dann an den jeweils anderen Pol der Spannungsquelle angeschlossen und Methylenblau getränkte Garne verwendet werden (siehe Abb. 12).

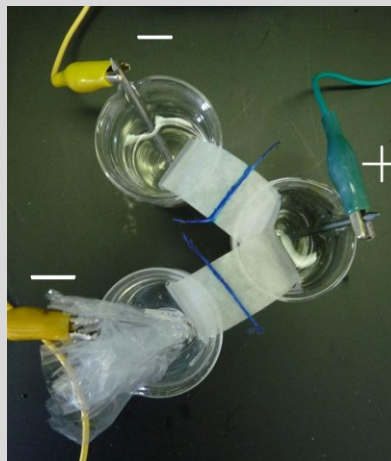


Abbildung 12: Aufbau Versuch 5b für eine sichtbare Kationenverschiebung

Überleitung zu Versuch 6: An den 5er Versuchen sollen die Schüler erkennen, dass die vorher aufgestellte Theorie der Elektrodenaufladung durch die Pole der Spannungsquelle nicht zutrifft und stattdessen die an den Elektroden ablaufenden, chemischen Reaktionen die Ionenverschiebung verursachen. Im Umkehrschluss bedeutet das:

Ohne Reaktionen an den Elektroden werden keine Ionen verschoben und es kann kein elektrischer Strom durch den Elektrolyten geleitet werden. Das ist ein grundlegender Unterschied zwischen Elektrolyten und Metallen!

Um den Leitungsvorgang im Elektrolyten vollständig aufzuklären, müssen die Schüler nur noch herausfinden, welche chemischen Reaktionen typischer Weise an den Elektroden ablaufen.

Versuch 6: Elektrolyse von Natriumsulfat-Lösung nach [Obendrauf 1998]

Geräte: 2 passivierte Stahlnägel ($\varnothing = 2,8 \text{ mm}$; $L = 65 \text{ mm}$, siehe Anhang), 9-V-Batterie oder Gleichspannungsquelle, 2 2-mL-Spritzen, Kneifzange, 2 Kabel mit 4 Klemmen, 250-mL-Becherglas oder kleine Kristallisierschale (breiter als die Nägel lang sind), 2 Wäscheklammern

Chemikalien: 200 mL Natriumsulfat-Lösung $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ mol/L}$, Indikatorpapier

Durchführung:

1. Der Versuch wird entsprechend Abb. 13 aufgebaut. Die Stahlnägel sollten einen Abstand von 2 - 3 cm haben. An beide Elektroden kann Indikatorpapier gehalten werden. (Als Katode kann natürlich auch ein nicht passivierter Stahlnagel eingesetzt werden.)
2. Zum Auffangen der Reaktionsprodukte werden die Luer-Konen der 2-mL-Spritzen mit einer Zange auf ca. die Hälfte ihrer Länge gekürzt und jeweils ein Nagel, wie in Abb. 14

dargestellt, in die Spritzen gesteckt. Die Nagelspitze muss einige Millimeter aus der Spritze herausragen. Die Nägel müssen fest in den Spritzen sitzen (ggf. kann der halbe Luer-Konus an den Nagel an geschmolzen werden).

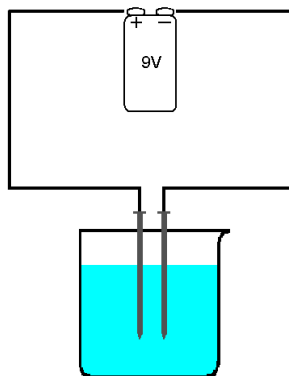


Abbildung 13: Aufbau Versuch 6.1

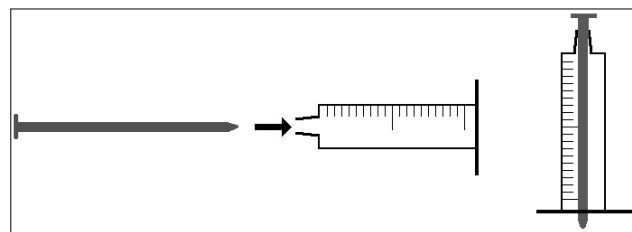


Abbildung 14: Präparation der Elektroden

Beide Spritzen mit Nagel werden in die Natriumsulfat-Lösung getaucht, um sie vollständig zu füllen und so am Becherglas befestigt, dass sie halb aus der Lösung ragen (Öffnung unten).

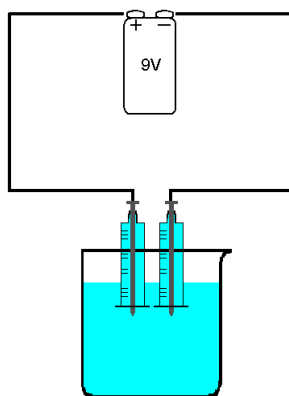


Abbildung 15: Aufbau Versuch 6.2

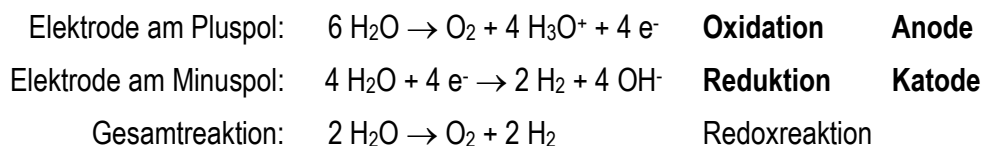
Ist die mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbundene Spritze mit 2 mL Gas gefüllt, werden die Füllstände beider Spritzen notiert. Anschließend wird weiter Gas entwickelt, bis beide Spritzen vollständig gefüllt sind.

Die mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbundene Spritze wird in der Lösung mit einem Finger verschlossen, aus der Lösung genommen und das enthaltene Gas mittels

Knallgasprobe auf Wasserstoff getestet. Die mit dem Pluspol der Spannungsquelle verbundene Spritze wird auf die gleiche Weise entnommen und das enthaltene Gas mittels Spanprobe auf Sauerstoff getestet. VORSICHT: Die Spritzen sind aus Kunststoff und können schmelzen und brennen!

Beobachtungen: An beiden Elektroden ist eine Gasentwicklung festzustellen. Die mit dem Minuspol verbundene Elektrode zeigt eine deutlich stärkere Gasentwicklung als die andere Elektrode. Das Indikatorpapier zeigt um die mit dem Minuspol verbundene Elektrode einen basischen und um die andere Elektrode einen sauren pH-Wert an. Ist die mit dem Minuspol verbundene Spritze mit 2 mL Gas gefüllt, befindet sich in der anderen Spritze ca. 1 mL Gas. Knallgas- und Spanprobe sind jeweils positiv.

Deutung: Durch den elektrischen Strom werden Stoffumwandlungen an beiden Elektroden hervorgerufen. Sie müssen erzwungen sein, denn ohne Zutun würde aus einer Natriumsulfat-Lösung kein Wasserstoff und Sauerstoff frei. Die Reaktionsgleichungen lauten wie folgt:



Die Zuordnung von Anode und Katode ist problemlos möglich, weil in den Versuchen 4 und 5 beobachtet wurde, wie die Elektroden angeschlossen sind und zu welcher Elektrode Anionen und Kationen jeweils verschoben werden.

Didaktische Anmerkung: Die Formulierung der Reaktionsgleichungen an den Elektroden muss wahrscheinlich mit Hilfe der Lehrkraft erfolgen. Durch Anwendung der Oxidationszahlen können die Reaktionen als Oxidations- und Reduktionsreaktion identifiziert werden.

Animation zu Versuch 6 verändert nach [Hittorf]; Bezugsquellen siehe Anhang

Wie genau nun die aufgedeckten Reaktionen an den Elektroden die Ionenverschiebung im Elektrolyten verursachen, ist nicht leicht zu erkennen und sollte mit den Schülern ausführlich diskutiert werden. Unterstützend kann eine modellartige Computeranimation zu Versuch 6 (siehe Abbildung 16, Bezugsquellen siehe Anhang) den Zusammenhang deutlicher zeigen.

Hinweise zur Animation zu Versuch 6: Die untere Abbildung zeigt den Zustand des Elektrolyten vor der Elektrolyse. Im Elektrolyten befinden sich dissoziierte Ionen. In diesem Fall Natrium- und Sulfat-Ionen. Um besser erkennen zu können, dass die Anzahl von positiven und negativen Ladungen ausgeglichen ist, wurden zwei Natrium-Ionen zusam-

mengefasset. Es herrscht Elektroneutralität im Elektrolyten. Die Wassermoleküle sind für eine höhere Übersichtlichkeit der Animation nur an den Elektroden eingezeichnet. Der graue Kasten in der äußeren Elektronenkette kann sowohl als Spannungsquelle (Elektrolyse) als auch Verbraucher (Galvani'sche Zelle) gedeutet werden, denn der Leitungsmechanismus im Elektrolyten ist für beide Prozesse gleich. Die Vereinfachungen des Modells könnten „gewinnbringend“ im Sinne einer Modellkritik von den Schülern diskutiert werden.

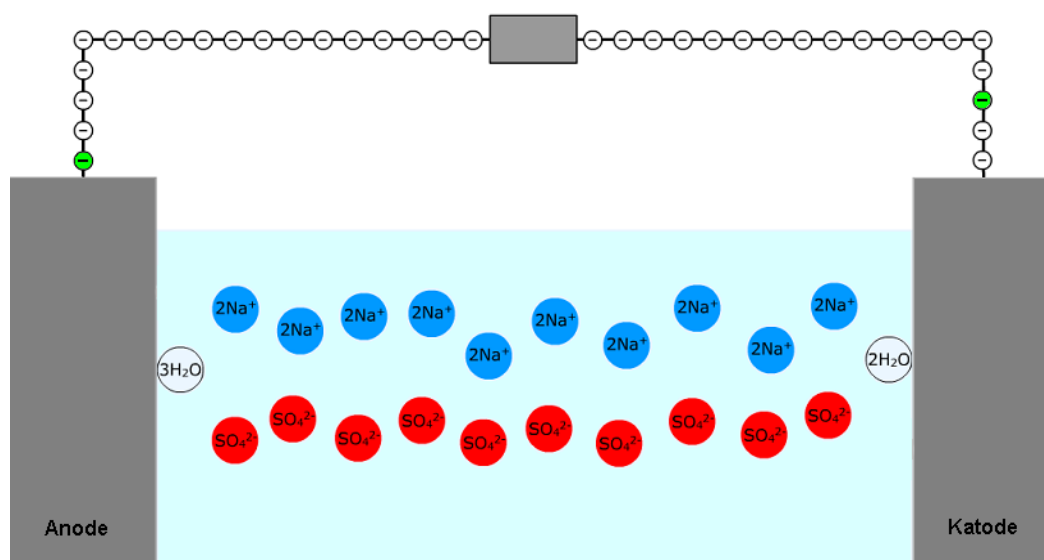
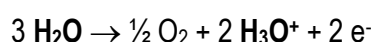


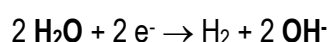
Abbildung 16: Standbild der Animation zu Versuch 6 vor der Elektrolyse einer Natriumsulfat-Lösung

Bei Stromfluss durch den Elektrolyten finden an den Elektroden chemische Reaktionen statt (siehe Abb. 17). An der linken Elektrode findet die in Versuch 6 erkannte Oxidation elektrisch ungeladener Wassermoleküle zu elektrisch positiv geladenen Hydronium-Ionen statt:



Die Elektronen fließen in die Anode und von dort in den äußeren Stromkreis. Im Elektrolyten direkt an der Anode bleiben zwei positiv geladene Hydronium-Ionen zurück. Der Elektrolyt an der Anode ist nun elektropositiv. Er zieht negativ geladene Anionen an und stößt positiv geladene Kationen ab (siehe Pfeile).

An der entgegengesetzten Elektrode findet eine Reduktion statt:



Bei dieser Reaktion nehmen elektrisch ungeladene Wassermoleküle Elektronen aus der Elektrode auf und werden dadurch zu negativ geladenen Hydroxid-Ionen. Der Elektrolyt um die Katode wird dadurch elektronegativer. Er zieht folglich Kationen an und stößt Anionen ab.

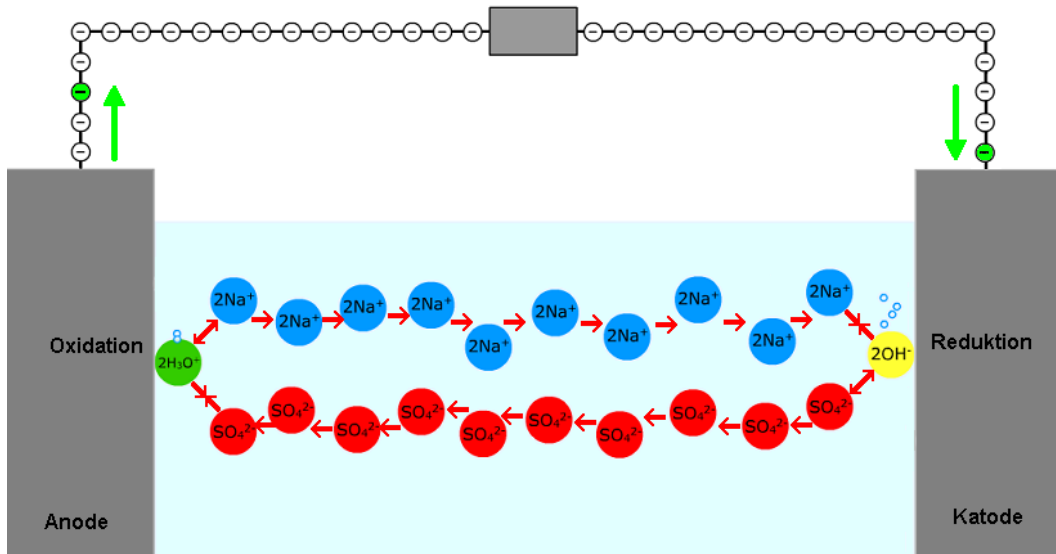


Abbildung 17: Standbild der Animation zu Versuch 6 während der Elektrolyse einer Natriumsulfat-Lösung

allgemeine Beschreibung des Leitungsmechanismus im Elektrolyten

Da an der Anode immer die Oxidation abläuft, also negative Ladungen abgeführt werden, muss der Elektrolyt an der Anode einen geringen Überschuss an positiven Ionen aufweisen und Anionen anziehen.

Da an der Katode immer die Reduktion abläuft, also negative Ladungen zugeführt werden, muss der Elektrolyt an der Katode einen geringen Überschuss an negativen Ionen aufweisen und Kationen anziehen!

Fachlicher Hinweis: Der Leitungsmechanismus darf nicht mit der Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht und der damit verbundenen Potentialeinstellung verwechselt werden. Die Doppelschicht bildet sich immer aus und führt auch zu geringsten Ionenverschiebungen, bis sich in **stromlosem Zustand** ein Gleichgewicht einstellt. Der Leitungsmechanismus beschreibt die **Zustände im Elektrolyten bei Stromfluss** und ist auf Galvani'sche Zellen ebenso anwendbar wie auf Elektrolysen. Auch bei den Galvani'schen Zellen ist die Anode der Ort der Oxidation, zu dem die Anionen verschoben werden.

Bis hierher wurden die Elektrodenbezeichnungen an den Verschiebungsrichtungen der Ionen orientiert (siehe oben). Obwohl nur an einem Versuch die Elektrodenreaktionen aufgeklärt wurden, sollten die Schüler auf die allgemeine Gültigkeit ihres Ergebnisses hingewiesen werden und eine weiterführende Definition von An- und Katode erfolgen:

Definition Anode und Katode

An der Anode geben Teilchen Elektronen an die Elektrode ab (Oxidation).

An der Katode nehmen Teilchen Elektronen aus der Elektrode auf (Reduktion).

Betrachtet man alle bisher durchgeführten Versuche, dann fällt auf, dass durch den elektrischen Strom immer Stoffumwandlungen erzwungen wurden, die ohne Stromfluss nicht stattgefunden hätten. Die Schüler wissen, dass die Stoffumwandlung ein Merkmal der chemischen Reaktion ist und auch immer Energieumwandlungen dazu gehören. Es können also im Unterrichtsgespräch die Gemeinsamkeiten aller durchgeführten Versuche zu einer allgemeinen Namensgebung und Definition kristallisiert werden.

Definition Elektrolyse

Die räumlich getrennte, erzwungene Redoxreaktion, in der elektrische in Chemische Energie umgewandelt wird, nennt man Elektrolyse.

Didaktische Anmerkung: An dieser Stelle kann im Unterrichtsgang ein sinnvoller Rückgriff auf die „Musikkartoffel“ erfolgen. Alternativ kann aber auch mit Versuch 7 fortgefahren und der Rückgriff später (Kapitel 6) vorgenommen werden.

Überleitung zu Kapitel 5: Die vergangenen Versuche waren, bis auf die Musikkartoffel, Wasserelektrolysen mit inertem Elektrolyten an inerten Kohleelektroden. Das ist aus didaktischer Sicht sinnvoll, da die Vergleichbarkeit der Versuche gegeben sein muss, um die einzelnen Facetten der Elektrolyse, wie die Leitfähigkeit durch Ionen, die Ionenverschiebung, die Stoffumwandlungen, die Elektrodenreaktionen und den Leitungsmechanismus, konsistent und überschaubar erarbeiten zu können.

Die Elektrolyse bietet jedoch nicht nur die Wasserzersetzung, sondern eine enorme Vielfalt von möglichen Stoffumwandlungen. Was genau durch Elektrolyse möglich ist und wie sich die bekannten Stoffumwandlungen an den Elektroden der Wasserelektrolysezelle verändern, wenn nur eine Kleinigkeit in ihrem Aufbau verändert wird, soll im folgenden Kapitel gezeigt werden.

5. Die Vielfalt der Möglichkeiten ... wir variieren

Didaktische Anmerkung: Für die folgenden Versuche 7/8, 9/10 und 11/12 bietet sich arbeitsteilige Gruppenarbeit mit anschließenden Schüler-Präsentationen unter Einsatz der entsprechenden Animationen an.

1. Variation: Ersatz von Sulfat-Anionen durch Chlorid-Anionen

Versuch 7a: Elektrolyse von Natriumchlorid-Lösung

Geräte: 2 Kohleelektroden (z.B. Bleistiftminen $\varnothing = 2$ mm) oder passivierte Stahlnägel ($\varnothing = 2,8$ mm; L = 65 mm) (siehe Anhang), 9-V-Batterie oder andere Gleichspannungsquelle, 2 2-mL-Spritze, Kneifzange, 2 Kabel mit 4 Klemmen, 250-mL-Becherglas oder kleine Kristallisierschale (breiter als die Elektrode lang), 2 Wäscheklammern

Chemikalien: gesättigte Natriumchlorid-Lösung, Kaliumiodid-Stärke-Papier

Durchführung:

1. Der Versuch wird entsprechend Abb. 18 aufgebaut. Die Elektroden sollten einen Abstand von mindestens 5 - 6 cm haben, um nicht zu viel Gas zu entwickeln. Der Geruch der Gase wird vorsichtig durch Fächeln geprüft. An beide Elektroden kann feuchtes Kaliumiodid-Stärke-Papier gehalten werden. (Als Katode kann natürlich auch ein nicht passivierter Stahlnagel eingesetzt werden.)

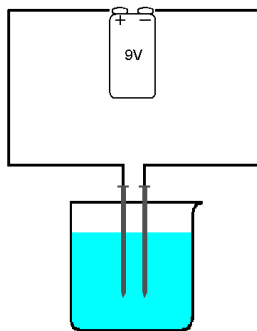


Abbildung 18: Aufbau Versuch 7a1

2. Zum Auffangen der Reaktionsprodukte werden die Spritzen wie in Versuch 6 dargestellt präpariert. Bei der Verwendung von 2 mm breiten Bleistiftminen braucht der Luer-Konus nicht gekürzt zu werden (ggf. muss der Konus leicht erwärmt werden, um die Mine dicht zu umschließen). Beide Spritzen mit Elektrode werden in die Natriumchlorid-Lösung getaucht, um sie vollständig zu füllen und so am Becherglas befestigt, dass sie halb aus der Lösung ragen (Öffnung unten).

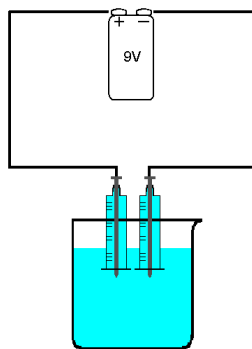


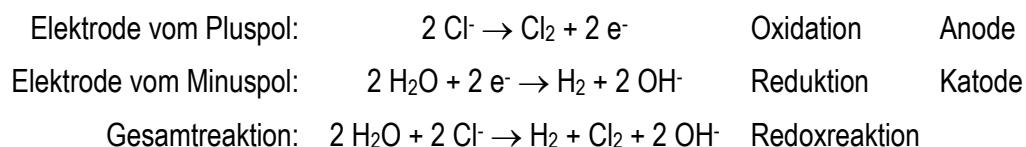
Abbildung 19: Aufbau Versuch 7a2

Ist die Spritze, die mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbunden ist, vollständig mit Gas gefüllt, wird sie mit einem Finger verschlossen, aus der Lösung genommen und das enthaltene Gas mittels Knallgasprobe auf Wasserstoff getestet. Anschließend wird sie wieder mit Natriumchlorid-Lösung gefüllt und weiter Gas entwickelt bis die Spritze, die mit dem Pluspol verbunden ist, vollständig gefüllt ist. Dann wird die Spritze vom Pluspol mit einem Finger verschlossen, aus der Lösung genommen, umgedreht (Öffnung oben, Chlor hat eine größere Dichte als Luft) und das Gas mit feuchtem Kaliumiodid-Stärke-Papier über der Spritzenöffnung auf Chlor getestet.

Beobachtungen: Zu 1.: An beiden Elektroden ist eine Gasentwicklung beobachtbar. Die Elektrode vom Minuspol der Spannungsquelle zeigt eine deutlich stärkere Gasentwicklung als die andere Elektrode. Über der Lösung riecht es nach „Schwimmbad“. Bei Verwendung einer passivierten Eisenelektrode kann sich die Lösung in der „Pluspolspritze“ nach wenigen Minuten gelb/grün färben.

Zu 2.: Die Knallgasprobe ist positiv und das Kaliumiodid-Stärke-Papier verfärbt sich violett.

Deutung: An der Elektrode, welche mit dem Pluspol der Spannungsquelle verbunden ist, zeigt das sich violett färbende Kaliumiodid-Stärke-Papier Chlor an. Die positive Knallgasprobe an der Elektrode vom Minuspol weist auf eine Wasserstoffentwicklung hin. Es werden also Chlorid-Ionen zu Chlor oxidiert und an der Elektrode vom Minuspol wird Wasser zu Wasserstoff reduziert.



Das Chlor oxidiert die Iodid-Ionen im Kaliumiodid-Stärke-Papier zu Iod, welches mit der in der Stärke enthaltenen Amylose einen violett-blauen Komplex bildet. $\text{Cl}_2 + 2 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^- + \text{I}_2$

Praktische Hinweise: Die gelb/grüne Färbung der Lösung in der Anoden-Seite wird durch die Bildung von Chlorwasser hervorgerufen. Bei Verwendung einer passivierten Eisen-elektrode ist sie deutlich stärker, weil zusätzlich Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen in Lösung gehen. Durch die sehr große Wasserlöslichkeit des Chlors und der teilweisen Auflösung der Eisenelektrode wird deutlich weniger gasförmiges Chlor als Wasserstoff sichtbar.

Versuch 7b: Elektrolyse von Natriumchlorid-Lösung (Demo)

Geräte: U-Rohr mit seitlichen Ansätzen, 2 Kohleelektroden oder passivierte Stahlnägel (siehe Anhang) mit Gummistopfen, Gleichspannungsquelle (20 V), 100-mL-Erlenmeyerkolben, Schlauch, 2 Kabel mit 4 Klemmen, 2 Reagenzgläser 10 x 100 mm

Chemikalien: gesättigte Natriumchlorid-Lösung, Indikatorpapier, Blütenblätter oder Kaliumiodid-Stärke-Papier

Durchführung: Die Natriumchlorid-Lösung wird in das U-Rohr gefüllt und der Versuch entsprechend Abb. 20 aufgebaut.

Man schaltet die Spannungsquelle ein und regelt die Spannung so, dass eine lebhafte Gasentwicklung stattfindet (mindestens 20 V). Das an der Elektrode, die mit dem Minuspol verbunden ist, entwickelte Gas kann mittels Knallgasprobe auf Wasserstoff getestet werden. (Es kann etwas dauern bis genügend Gas entwickelt ist.) Das an der anderen Elektrode freiwerdende Gas wird im Erlenmeyerkolben auf feuchtes Indikatorpapier, feuchtes Kaliumiodid-Stärke-Papier oder Blütenblätter geleitet.

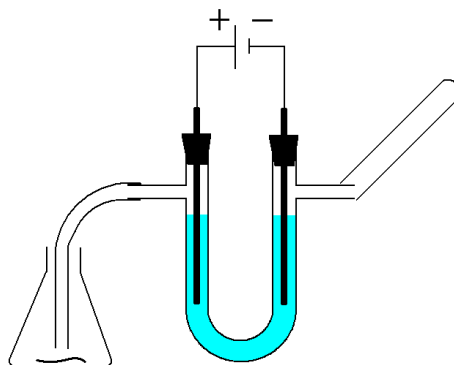


Abbildung 20: Aufbau Versuch 7b

Beobachtungen: Eine lebhafte Gasentwicklung kann an beiden Elektroden festgestellt werden. Die Elektrode, die mit dem Minuspol verbunden ist, zeigt eine deutlich stärkere Gasentwicklung als die andere Elektrode. Bei Verwendung einer passivierten Eisenelektrode kann sich die Lösung im Anodenraum nach wenigen Minuten gelb/grün färben. Die Knallgasprobe fällt positiv aus und das feuchte Indikatorpapier oder die Blütenblätter werden gebleicht. Das Kaliumiodid-Stärke-Papier verfärbt sich violett.

Deutung: siehe Versuch 7a.

Zusammenfassende Erkenntnis der 7er Versuche: Durch die Variation eines Ions wird an der Anode Chlor- statt Sauerstoff entwickelt. Da Wasser nach wie vor im Elektrolyten enthalten ist, scheint das Chlorid-Ion leichter oxidierbar zu sein als Wasser!

Anmerkung: Der nachfolgende Versuch 8 ist lediglich als Ergänzung gedacht. Er kann zeigen, dass auch bei der Elektrolyse von Natriumchlorid-Lösung der in Kapitel 4 erarbeitete Leitungsmechanismus Gültigkeit hat.

Versuch 8: Ionenverschiebung bei der Elektrolyse von Natriumchlorid-Lösung

Geräte: siehe Versuch 4a

Chemikalien: Lebensmittelfarbe E 124 (Cochenillerot A), Methylenblau-Lösung $c(\text{Mb}) = 0,0125 \text{ mol/L}$ {0,4 Gew%; $M(\text{Mb}) = 319,86 \text{ g/mol}$ }, 1:4 verdünnte gesättigte-Natriumchlorid-Lösung

Durchführung: Die Durchführung erfolgt wie unter Versuch 4a beschrieben, nur unter Verwendung zweier farbgetränkter Stücken Garn und 1:4 verdünnter gesättigter-Natriumchlorid-Lösung. Das blaue Garn sollte auf der Seite der Katode liegen. Der Abstand zwischen beiden Garnen sollte 3 - 4 mm betragen.

Beobachtungen: Nach 10 - 15 Minuten (je nach Spannung) sind ein 3 - 5 mm breiter, roter Streifen vom Garn in Richtung Anode und ein ca. 1 mm breiter, blauer Streifen vom Garn in Richtung Katode sichtbar. Die Kationen werden deutlich weniger verschoben, als in Versuch 4c.

Deutung: siehe Versuch 4a und 4b

Praktische Hinweise: Da das Methylenblau ein Chlorid ist, wird wahrscheinlich in der 1:4 verdünnten gesättigten-Natriumchlorid-Lösung das Löslichkeitsprodukt von Methylenblau überschritten. Dadurch liegen weniger Methylenblau-Kationen dissoziiert vor, die verschoben werden können, und der beobachtbare Effekt ist kleiner.

Der beschriebene Versuch kann auch als Demonstrationsvariante auf dem Overhead-Projektor durchgeführt werden. Der Versuch wird dann wie in Versuch 4d beschrieben durchgeführt. Die Einmachfolie wird in 1:4 verdünnte gesättigte-Natriumchlorid-Lösung eingelegt. Das Ergebnis gleicht dem des Filterpapier-Versuches.

Animation zu Versuch 7 verändert nach [Hittorf]; Bezugsquellen siehe Anhang

Die Animation zu Versuch 7 (Abb. 20) zeigt modellhaft die Reaktionen an den Elektroden und den Mechanismus der Ionenverschiebung im Elektrolyten.

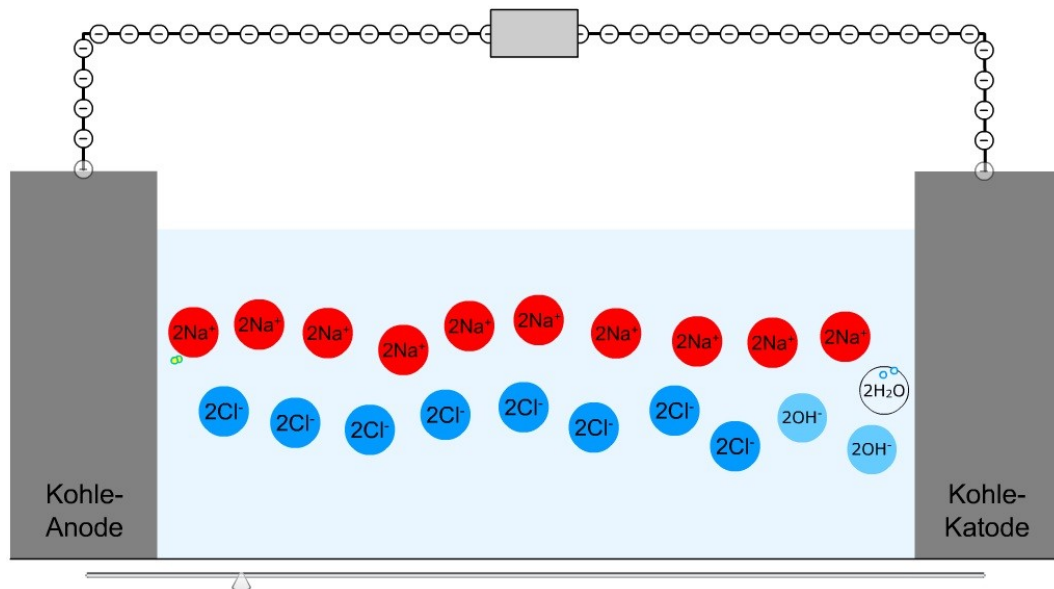


Abbildung 20: Standbild der Animation zu Versuch 7 während der Elektrolyse einer Natriumchlorid-Lösung

2. Variation: Ersatz von Natrium-Kationen durch Kupfer(II)-Kationen

Versuch 9a: Elektrolyse von Kupfer(II)-chlorid-Lösung

Geräte: 2 Kohleelektroden (Bleistiftminen) oder passivierte Stahlnägel, Petrischale $\varnothing = 9$ cm oder Kristallisierschale, Gleichspannungsquelle (mind. 4,5 V) oder 4,5-V-Batterie, 2 Kabel mit Klemmen

Chemikalien: Kupfer(II)-chlorid-Lösung $c(\text{CuCl}_2) = 0,1 \text{ mol/L}$, Kaliumiodid-Stärke-Papier

Durchführung: Der Versuch wird wie unten dargestellt aufgebaut. Beide Elektroden werden an gegenüberliegenden Stellen am Rand der Petrischale in die Lösung getaucht und beobachtet. Anschließend werden die Elektroden auf einen Abstand von 1 cm angenähert. Dicht über die Lösung an die Elektroden wird feuchtes Kaliumiodid-Stärke-Papier gehalten.

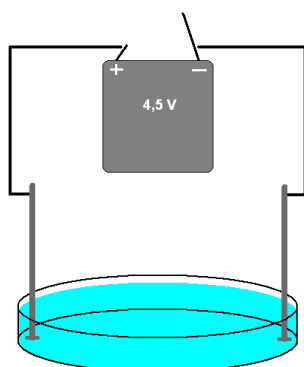


Abbildung 21: Aufbau Versuch 9a

Beobachtungen: Liegen die Elektroden weit auseinander, scheidet sich an der Elektrode vom Minuspol der Spannungsquelle ein rötlich brauner Niederschlag ab. An der Elektrode vom Pluspol ist eine sehr leichte Gasentwicklung beobachtbar. Liegen die Elektroden dicht zusammen, nimmt die Gasentwicklung deutlich zu und der Niederschlag wird schwarz. Das feuchte Kaliumiodid-Stärke-Papier färbt sich dann über der Gasentwicklung violett.

Deutung: Der rote Niederschlag ist Kupfer und das freiwerdende Gas ist Chlor. Bei zu schneller Kupferabscheidung bildet sich ein schwarzer Kupferschwamm statt einer rötlichen Kupferschicht.

Elektrode vom Pluspol:	$2 \text{ Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{ e}^-$	Oxidation	Anode
Elektrode vom Minuspol:	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Cu}$	Reduktion	Katode
Gesamtreaktion:	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{ Cl}^- \rightarrow \text{Cu} + \text{Cl}_2$	Redoxreaktion	

Das Chlor oxidiert die Iodid-Ionen im Kaliumiodid-Stärke-Papier zu Iod, welches mit der in der Stärke enthaltenen Amylose einen violett-blauen Komplex bildet. $\text{Cl}_2 + 2 \text{ I}^- \rightarrow 2 \text{ Cl}^- + \text{I}_2$

Praktische Hinweise: Durch hohe Stromstärken ist bei Metallabscheidungen die Keimbildung gegenüber dem Flächenwachstum deutlich bevorteilt. Es bildet sich dann ein schwarzer Metallschwamm statt einer metallfarbenen, glänzenden Metallschicht. Deshalb sollte für eine identifizierbare Kupferabscheidung die Spannung verringert oder der Elektrodenabstand erhöht werden.

In größeren Petrischalen können auch 9-V-Batterien verwendet werden.

Versuch 9b: Elektrolyse von Kupfer(II)-chlorid-Lösung (Demo)

Geräte: U-Rohr mit seitlichen Ansätzen, 2 Kohleelektroden (Bleistiftminen) oder passivierte Stahlnägel mit Gummistopfen, Gleichspannungsquelle (20 V), 2 Kabel mit Klemmen

Chemikalien: Kupfer(II)-chlorid-Lösung $c(\text{CuCl}_2) = 0,1 \text{ mol/L}$, Kaliumiodid-Stärke-Papier

Durchführung: Die Kupfer(II)-chlorid-Lösung wird in das U-Rohr gefüllt und dann der Versuch entsprechend der Abbildung aufgebaut. Feuchtes Kaliumiodid-Stärke-Papier wird auf der Anodenseite entweder in den seitlichen Ansatz gelegt oder direkt über der Lösung an die Glaswand geklebt. Man schaltet die Spannungsquelle ein und regelt die Spannung so, dass eine lebhafte Gasentwicklung stattfindet (mindestens 20 V).

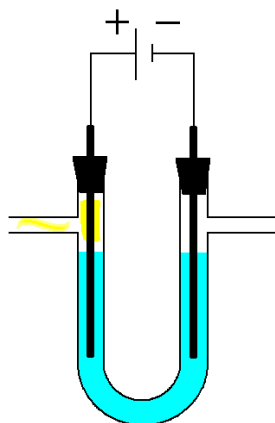


Abbildung 22: Aufbau Versuch 9b

Beobachtungen: An der Elektrode vom Pluspol der Spannungsquelle findet eine geringe Gasentwicklung statt, das feuchte Kaliumiodid-Stärke-Papier färbt sich langsam violett. An der Elektrode vom Minuspol scheidet sich sehr schnell ein deutlich rotbrauner Niederschlag ab.

Deutung: siehe Versuch 9a.

Zusammenfassende Erkenntnis der 9er Versuche: Im Vergleich zur Elektrolyse der Natriumsulfat-Lösung (Versuch 6) finden in Versuch 9 vollständig andere Stoffumsätze statt. Die Schüler können erkennen, dass die an den Elektroden ablaufenden Reaktionen stark mit der Zusammensetzung des Elektrolyten zusammenhängen. In Versuch 7 scheint

das Chlorid-Ion leichter oxidierbar zu sein als Wasser. In Versuch 9 scheinen die Kupfer-Ionen leichter reduzierbar zu sein als Wasser

Anmerkungen: Der nachfolgende Versuch 10 ist lediglich als Ergänzung gedacht. Er kann zeigen, dass auch bei dieser Elektrolyse der in Kapitel 4 erarbeitete Leitungsmechanismus Gültigkeit hat.

Versuch 10: Ionenverschiebung bei der Elektrolyse von Kupfer(II)-chlorid-Lösung

Geräte: siehe Versuch 4a

Chemikalien: Lebensmittelfarbe E 124 (Cochenillerot A), Methylenblau-Lösung $c(\text{Mb}) = 0,0125 \text{ mol/L}$ {0,4 Gew%; $M(\text{Mb}) = 319,86 \text{ g/mol}$ }, Kupfer(II)-chlorid-Lösung $c(\text{CuCl}_2) = 0,1 \text{ mol/L}$

Durchführung: Die Durchführung erfolgt wie unter Versuch 4a beschrieben, nur unter Verwendung zweier farbgetränkter Stücken Garn und Kupfer(II)-chlorid-Lösung.

Beobachtungen: Nach 10 - 15 Minuten (je nach Spannung) sind ein 2 - 3 mm breiter, roter Streifen vom Garn in Richtung Anode und ein ähnlich breiter, blauer Streifen vom Garn in Richtung Katode sichtbar.

Deutung: siehe Versuch 4a und 4b

Praktischer Hinweis: Kupfer(II)- und Chlorid-Ionen haben eine geringe Ionenbeweglichkeit als Natrium- und Sulfat-Ionen, weshalb die Ionenverschiebung geringer ausfällt. Darum sollten mehr als 30 V Spannung angelegt werden. (Achtung Sicherheit!)

Der beschriebene Versuch kann auch als Demonstrationsvariante auf dem Overhead-Projektor durchgeführt werden. In dem Fall folgt man der Anleitung zu Versuch 4d. Die Einmachfolie muss in Kupfer(II)-chlorid-Lösung quellen. Beim Austrocknen auf dem Overhead-Projektor wellt die Einmachfolie mit Kupfer(II)-chlorid-Lösung mehr als mit Natriumchlorid- oder Natriumsulfat-Lösung. Das Ergebnis gleicht dem des Filterpapier-Versuches.

Animation zu Versuch 9 verändert nach [Hittorf]; Bezugsquellen siehe Anhang

Die Animation zu Versuch 9 (Abb. 23) zeigt modellhaft die Reaktionen an den Elektroden und den Mechanismus der Ionenverschiebung im Elektrolyten.

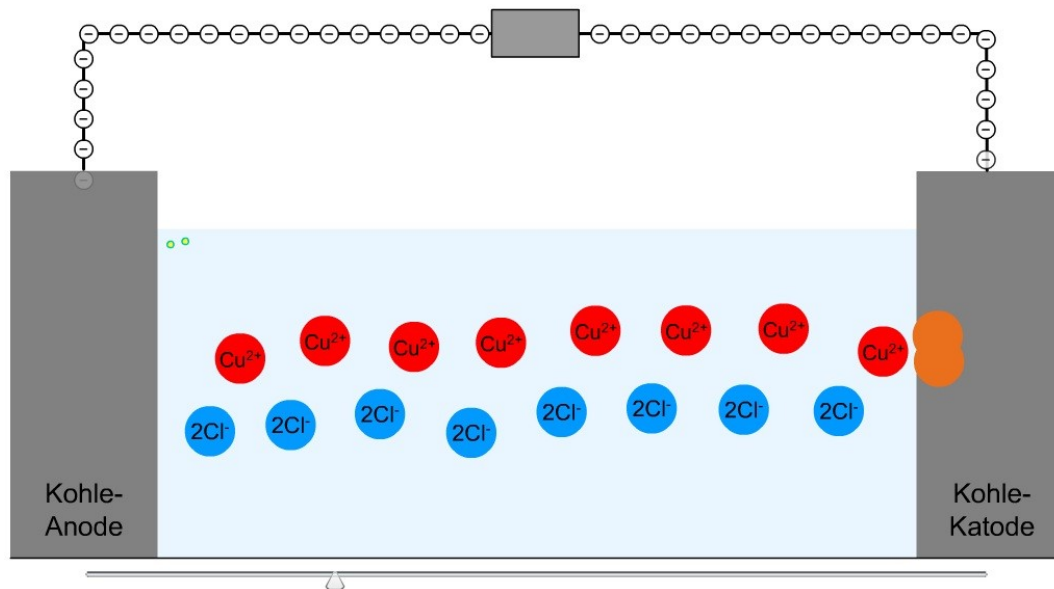


Abbildung 23: Standbild der Animation zu Versuch 9 während der Elektrolyse einer Kupfer(II)-chlorid-Lösung

3. Variation: Ersatz von Kohle- oder Eisenelektroden durch Kupferelektroden

Versuch 11: Elektrolyse von Kupfer(II)-chlorid-Lösung an Kupferelektroden

(nach [Vennemann 2005])

Geräte: Kupferdraht, Kupfer-Leiterplatte, 250-mL-Becherglas oder kleine Kristallisierschale, Edding-Permanent-Marker, Spiritus, 4,5-V-Batterie oder Gleichspannungsquelle (mind. 4,5 V), 2 Kabel mit Klemmen

Chemikalien: Kupfer(II)-chlorid-Lösung $c(\text{CuCl}_2) = 0,1 \text{ mol/L}$

Durchführung: Der Versuch wird wie unten dargestellt aufgebaut. Die Leiterplatte kann durch einen Edding mit einem Schriftzug oder einer Zeichnung versehen werden. Sie wird an den Pluspol der Spannungsquelle angeschlossen und die Spannung auf 4,5 V eingeregelt. Nach etwa 5 Minuten wird die Elektrolyse beendet und die Edding-Farbe mit Spiritus entfernt.

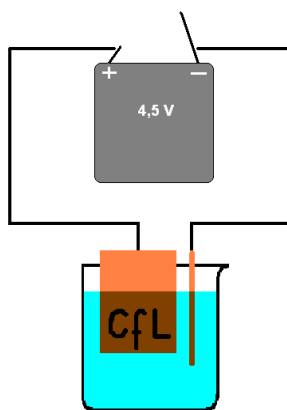


Abbildung 24: Aufbau Versuch 11

Beobachtungen: An der Elektrode vom Minuspol der Spannungsquelle scheidet sich ein rotbrauner, fast schwarzer Niederschlag ab. An der Elektrode vom Pluspol ist das langsame „Auflösen“ des Kupfers der Leiterplatte zu erkennen. Der hell gelbe Kunststoff-Träger der Leiterplatte wird sichtbar. Nach Entfernung der Edding-Farbe ist der Schriftzug in Kupfer auf dem Kunststoff-Träger sichtbar.

Deutung: An der Elektrode vom Minuspol werden Kupfer-Ionen der Lösung zu Kupfer reduziert. An der Elektrode vom Pluspol wird das Kupfer der Leiterplatte zu Kupfer-Ionen oxidiert. Unter der Edding-Farbe ist das Kupfer vor der Oxidation geschützt.

Elektrode vom Pluspol:	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$	Oxidation	Anode
Elektrode vom Minuspol:	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	Reduktion	Katode
Gesamtreaktion:	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$	Redoxreaktion	

Praktische Hinweise: Als Anode kann natürlich auch eine „normale“ Kupferelektrode verwendet werden. Aber durch die nur 35-µm-dünne Kupferschicht und den nicht kupferfarbenen Kunststoff-Träger der Leiterplatte, ist die Kupfer-Auflösung sehr schnell und gut beobachtbar.

An der Katode ist bei hohen Stromstärken die Keimbildung gegenüber dem Flächenwachstum deutlich bevorteilt. Es bildet sich dann ein schwarzer Metallschwamm statt einer metallfarbenen, glänzenden Metallschicht. Deshalb sollte für eine identifizierbare Kupferabscheidung die Spannung verringert oder der Elektrodenabstand erhöht werden.

Zusammenfassende Erkenntnis des Versuches 11: Die Schüler können an Versuch 11 erkennen, dass je nach Wahl des Elektrodenmaterials, dieses auch umgesetzt werden kann. In Bezug zur Definition von Anode und Katode können die elektronenaufnehmenden oder -abgebenden Teilchen auch die Teilchen der Elektrode selbst sein. Vergleichend zu den vorherigen Versuchen scheint Kupfer leichter oxidierbar zu sein als Wasser und Chlorid-Ionen.

Anmerkungen: Der nachfolgende Versuch ist lediglich als Ergänzung gedacht. Er kann zeigen, dass auch bei dieser Elektrolyse der in Kapitel 4 erarbeitete Leitungsmechanismus Gültigkeit hat.

Versuch 12: Ionenverschiebung bei der CuCl_2 -Elektrolyse an Kupferelektroden

Geräte: siehe Versuch 4a, Kupfer- statt Kohleelektroden

Chemikalien: Lebensmittelfarbe E 124 (Cochenillerot A), Methylenblau-Lösung $c(\text{Mb}) = 0,0125 \text{ mol/L}$ {0,4 Gew%; $M(\text{Mb}) = 319,86 \text{ g/mol}$ }, Kupfer(II)-chlorid-Lösung $c(\text{CuCl}_2) = 0,1 \text{ mol/L}$

Durchführung: Die Durchführung erfolgt wie unter Versuch 4a beschrieben, nur unter Verwendung zweier farbgetränkter Garne und Kupfer(II)-chlorid-Lösung. Als Elektroden können zwei Stücken Kupferdraht verwendet werden.

Beobachtungen: Nach 10 - 15 Minuten (je nach Spannung) ist ein 2 - 3 mm breiter, roter Streifen vom Garn in Richtung Anode und ein ähnlich breiter, blauer Streifen vom Garn in Richtung Katode sichtbar.

Deutung: siehe Versuch 4a und 4b

Praktischer Hinweis: Kupfer(II)- und Chlorid-Ionen haben eine geringe Ionenbeweglichkeit als Natrium- und Sulfat-Ionen, weshalb die Ionenverschiebung geringer ausfällt. Deshalb sollten mehr als 30 V Spannung angelegt werden. (Achtung Sicherheit!)

Der beschriebene Versuch kann auch als Demonstrationsvariante auf dem Overhead-Projektor durchgeführt werden. In dem Fall folgt man der Anleitung zu Versuch 4d. Die Einmachfolie muss in Kupfer(II)-chlorid-Lösung quellen. Beim Austrocknen auf dem Overhead-Projektor wellt die Einmachfolie mit Kupfer(II)-chlorid-Lösung mehr als mit Natriumchlorid- oder Natriumsulfat-Lösung. Das Ergebnis gleicht dem des Filterpapier-Versuches.

Animation zu Versuch 11 verändert nach [Hittorf]; Bezugsquellen siehe Anhang

Die Animation zu Versuch 11 (Abb. 25) zeigt modellhaft die Reaktionen an den Elektroden und den Mechanismus der Ionenverschiebung im Elektrolyten.

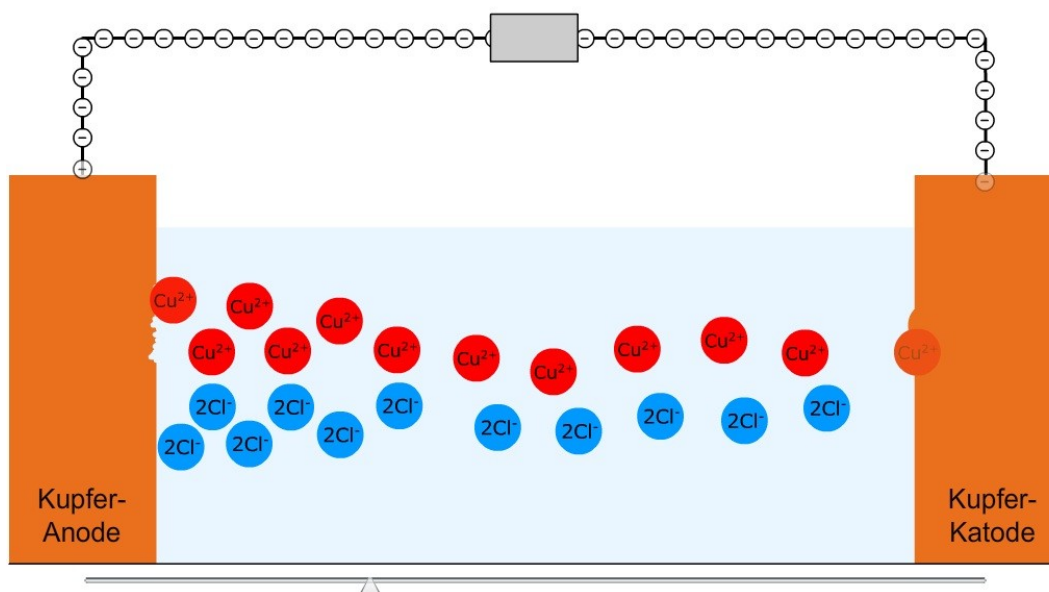


Abbildung 25: Standbild der Animation zu Versuch 9 während der Elektrolyse einer Kupfer(II)-chlorid-Lösung an Kupfer

Zusammenfassende Erkenntnis der Versuche 7-12: An den Versuchen 7 bis 12 können die Schüler lernen, dass eine Vielzahl von Stoffumsätzen durch Elektrolysen möglich sind. Es können das Lösungsmittel Wasser, die dissoziierten Ionen und das Elektrodenmaterial oxidiert, reduziert oder beides werden. Es lassen sich sogar Tendenzen der Oxidier- und Reduzierbarkeit der bisher umgesetzten Stoffe erkennen und wie folgt zusammenfassen:

Oxidierbarkeit: $\text{Cu} > \text{Cl}^- > \text{H}_2\text{O}$

Reduzierbarkeit: $\text{Cu}^{2+} > \text{H}_2\text{O}$

SO_4^{2-} und Na^+ zeigten weder Oxidier- noch Reduzierbarkeit.

Überleitung zu Kapitel 6: Die bis hier erarbeiteten Kenntnisse, wie z.B. die Ionenverschiebung, Oxidation und Reduktion an den Elektroden und die unterschiedliche Reduzierbarkeit verschiedener Stoffe, können an zwei Versuchen schön zusammengefasst werden. Die Schüler sollten inzwischen in der Lage sein, die Beobachtungen dieser Versuche weitgehend selbstständig zu erklären. Der Versuch 14 bietet gleichzeitig den Rückgriff auf den Einstieg die „Musikkartoffel“.

6. Zusammenfassung zur Elektrolyse

Versuch 13: Hittorf-Elektrolyse

(Die Versuchsbezeichnung ist vom Autor gewählt und soll lediglich einen Hinweis auf den historischen Ursprung ähnlicher Experimente geben!)

Geräte: 1 Reagenzglas ($\varnothing=16$ mm), 400-mL-Becherglas (hohe Form), 2 isolierte Kupferkabel (je ca. 23 cm lang, Kupferader mindestens $\varnothing = 1$ mm), Wäscheklammer, Gummi, Stück Silikonschlauch, 2 Kabel mit Klemmen, Gleichspannungsquelle (mindestens 20 V), spitze Zange, Lupe, kariertes Papier als Hintergrund

Chemikalien: Kupfer(II)-sulfat-Lösung $c(\text{CuSO}_4) = 0,3 \text{ mol/L}$

Durchführung: Zwei 23 cm lange Kupferkabel werden jeweils an beiden Enden 2 cm breit abisoliert. Anschließend wird je ein Ende der Kabel so halbkreisförmig umgebogen, dass es noch gerade in das 16er-Reagenzglas passt (Abbildung 26, Bild 1). Die gebogenen Enden werden um 90° nach oben geknickt (Bild 2). Eine der Elektroden wird so umgebogen, dass der abisolierte Teil 1 cm über dem Reagenzglasboden hängt. Die andere Elektrode soll ca. 3,5 cm über der unteren hängen (Bild 3). Die obere Elektrode darf die Isolierung der unteren nicht berühren! Anschließend wird so viel Kupfer(II)-sulfat-Lösung in das Reagenzglas gefüllt, dass die obere Elektrode gerade in die Lösung taucht. Die gesamte Konstruktion wird zur Kühlung in ein Becherglas mit Wasser gestellt und mit dem Gummi und der Wäscheklammer am Becherglas befestigt. Die Elektroden werden wie in Bild 4 dargestellt mit der Spannungsquelle verbunden und die Spannung auf mindestens 20 V hoch geregelt. Der Versuchsaufbau sollte von einem karierten Hintergrund stehen und der Bereich um die untere Elektrode sollte mit einer Lupe beobachtet werden.

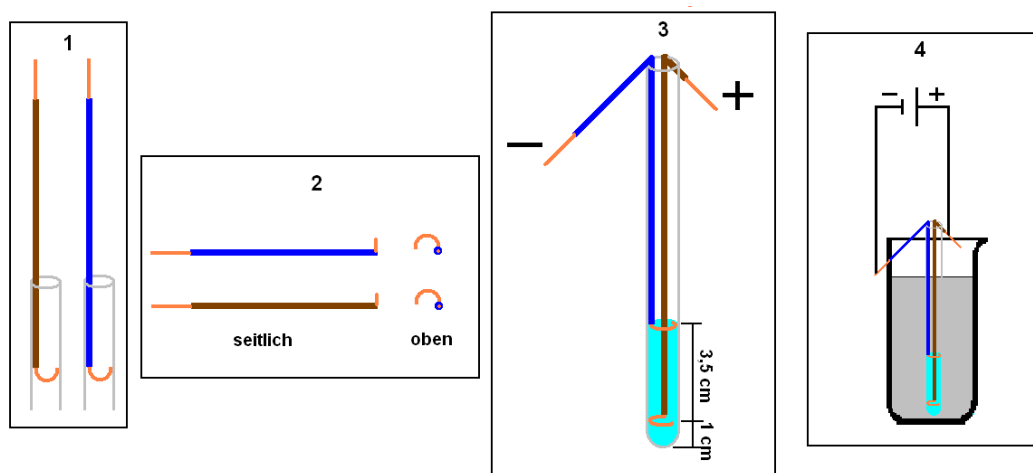


Abbildung 26: Aufbau Versuch 13

Beobachtungen: Nach kurzer Zeit bilden sich rotbraune Metallbäume an der oberen Elektrode. An der unteren sind mit einer Lupe abwärts fallende Schlieren beobachtbar. Mit der Zeit werden die Metallbäume an der oberen Elektrode größer und reißen teilweise ab.

Die Lösung um die obere Elektrode wird deutlich heller, um die untere deutlich dunkler blau.

Nach etwa 10 - 15 Minuten ist die Lösung um die obere Elektrode farblos und eine Gasentwicklung setzt an den Metallbäumen ein. Die Lösung um die untere Elektrode ist deutlich dunkler blau geworden. Die Lösung zwischen den Elektroden ist unverändert hellblau geblieben. An der unteren Elektrode lösen sich grünlich gelbe Schuppen ab. Nach Ausbau der Elektroden ist erkennbar, dass die untere Elektrode dünner geworden ist.

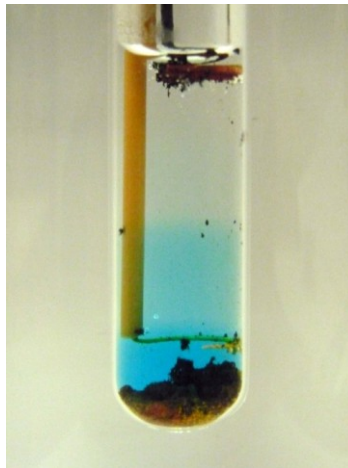


Abbildung 27: Beobachtungen Versuch 13

Deutung: An der unteren Elektrode wird Kupfer zu Kupfer-Ionen oxidiert, weil Kupfer leichter oxidierbar ist als Wasser. Die Konzentration an Kupfer-Ionen in der unteren Lösung nimmt zu. An der gegenüberliegenden Elektrode werden Kupfer-Ionen aus der Lösung zu Kupfer reduziert, weil sie leichter reduzierbar sind als Wasser. Die obere Lösung verarmt an Kupfer-Ionen.

untere Elektrode:	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$	Oxidation	Anode
obere Elektrode:	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	Reduktion	Katode
Gesamtreaktion:	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$	Redoxreaktion	

Sind im oberen Bereich keine Kupfer-Ionen mehr in Lösung, wird das Lösungsmittel Wasser zu Wasserstoff reduziert.

obere Elektrode:	$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	Reduktion	Katode
------------------	--	-----------	--------

Dadurch, dass im oberen Elektrolyten die Konzentration an Kupfer-Ionen abnimmt, sind überzählige, negativ geladene Sulfat-Ionen vorhanden. Im Elektrolyten um die untere Elektrode nimmt die Konzentration an positiv geladenen Kupfer-Ionen zu. Dadurch werden Sulfat-Ionen von oben nach unten gezogen, so dass um die untere Elektrode die Konzentration an Kupfersulfat zu und an der oberen abnimmt. Gleichzeitig werden auch positive Kupfer-Ionen von unten nach oben verschoben.

Praktische Hinweise: Durch den vertikalen Aufbau der Elektrolysezelle wird die Durchmischung des Elektrolyten durch Diffusion weitestgehend vermieden. Da die Beweglichkeit der Sulfat-Ionen deutlich höher als die der Kupfer-Ionen ist, bewegen sich diese schneller nach unten als Kupfer-Ionen nach oben. Die Konzentration an Kupfersulfat nimmt dadurch im unteren Bereich so stark zu, dass die Löslichkeit des Kupfersulfates überschritten wird und es sich als fester Belag auf der unteren Elektrode abscheidet.

Durch die Linien des karierten Papiers sind die Schlieren an der unteren Elektrode deutlicher sichtbar.

Nach jedem Versuch sollten die obere und untere Elektrode getauscht werden, so halten sie länger.

Animation zu Versuch 13 verändert nach [Hittorf]; Bezugsquellen siehe Anhang

Die Deutung des Versuches 13 kann durch eine entsprechende Animation unterstützt bzw. zusammengefasst werden (siehe Abb. 28).

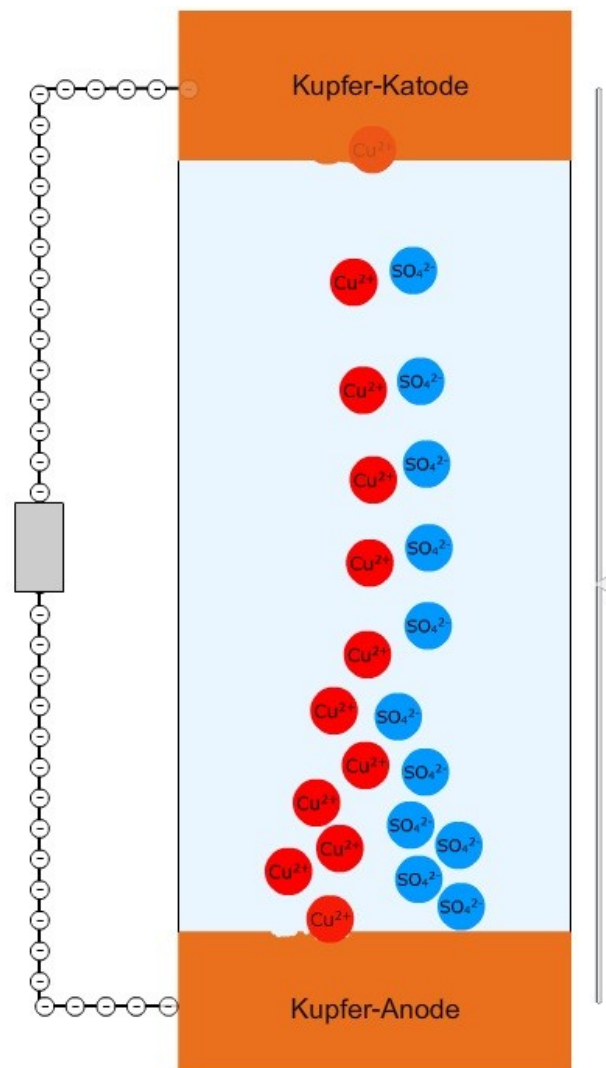


Abbildung 28: Standbild der Animation zu Versuch 13 während der vertikalen Elektrolyse einer Kupfer(II)-sulfat-Lösung an Kupfer

Überleitung zu Versuch 14: Da nun alle Kenntnisse zur Erklärung der Leitfähigkeit einer Kartoffel erarbeitet wurden, sollte auf jeden Fall noch einmal auf die Musikkartoffel zurückgegriffen werden.

Versuch 14: Elektrolyse in einer Kartoffel

Geräte: Gleichspannungsquelle (mindestens 20 V), zwei Kupferdrähte (je ca. 10 cm), 2 Kabel mit Klemmen, Holzspan, Magnesiastäbchen

Chemikalien: Kartoffel, Spülmittel-Lösung (1:4 verdünnt), Indikatorpapier, Phenolphthalein-Lösung

Durchführung: Eine Kartoffel wird der Länge nach durchgeschnitten und der Versuch an der Schnittfläche durchgeführt. Für eine stabilere Lage kann auch die Unterseite der Kartoffel plan geschnitten werden.

Zwei Kupferdrähte werden im Abstand von ca. 1 cm, mindestens 2 cm tief, in die Kartoffel gesteckt. Die Drähte und die Spannungsquelle werden miteinander verbunden. Die Spannung wird auf mindestens 20 V hoch geregelt. Nun beobachtet man die Einstichstellen der Kupferdrähte.

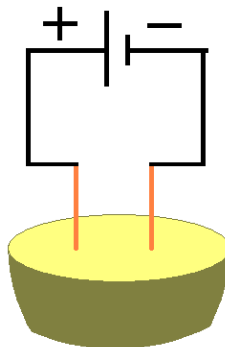


Abbildung 29: Aufbau Versuch 14

Um eine eventuell auftretende Gasentwicklung besser beobachten und untersuchen zu können, kann ein Tropfen Spülmittel-Lösung um den mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbundenen Kupferdraht auf die Kartoffel gegeben werden (mehr Schaumbildung, größere Gasblasen). An die Schaumblasen kann ein brennender Holzspan gehalten werden. Zusätzlich sollte der pH-Wert um diese Elektrode mit Indikatorpapier oder sehr wenig Phenolphthalein-Lösung geprüft werden.

An dem Kupferdraht in der Kartoffel, der mit dem Pluspol der Spannungsquelle verbunden ist, ist eine Farbveränderung beobachtbar. Der Kupferdraht wird aus der Kartoffel gezogen. In das Loch kann mit einem Magnesiastäbchen eingestochen und eine Flammenfärbeprobe durchgeführt werden.

Beobachtungen: Nach wenigen Minuten tritt eine deutliche Veränderung an beiden Einstichstellen ein. An dem Kupferdraht in der Kartoffel, der mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbunden ist, ist eine Gasentwicklung feststellbar. Hält man einen brennenden Span an die Gasblasen/Schaum, ist ein Knistern bzw. Knacken zu hören. Die Kartoffel ist neutral, aber um diese Elektrode reagiert der Bereich stark basisch. An dem Kupferdraht in der Kartoffel, der mit dem Pluspol der Spannungsquelle verbunden ist, ist eine deutliche Türkisfärbung der Kartoffel zu erkennen. Die Flammenfärbeprobe zeigt eine grüne Flamme an.



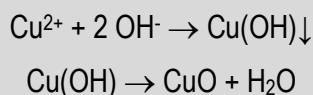
Abbildung 30: Beobachtungen Versuch 14

Deutung: Am mit dem Pluspol der Spannungsquelle verbundenen Kupferdraht zeigt die Flammenfärbeprobe eine grüne Flamme an, was auf Kupfer-Ionen hindeuten kann. Es wird demnach Kupfer zu Kupfer(II)-Ionen oxidiert. Diese bilden zusammen mit den in der Kartoffel enthaltenen Anionen ein blaues Kupfer(II)-Salz.

An der mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbundenen Elektrode zeigt das Knacken der Schaumblasen, dass Wasser zu Wasserstoff reduziert wird.

Elektrode vom Pluspol:	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$	Oxidation	Anode
Elektrode vom Minuspol:	$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	Reduktion	Katode

Praktische Hinweise: Die Bereiche um die Elektroden breiten sich ringförmig mit deutlicher Orientierung zur Mitte aus. Berühren sich der alkalische und Kupfer(II)-Ionen-Bereich, dann bildet sich dort ein hellblauer Streifen aus niedergeschlagenem $\text{Cu}(\text{OH})_2$, der relativ schnell zu schwarzem CuO wird. [Holleman 2007]



Überleitung zu Kapitel 7: In Kapitel 5 wurden deutliche Unterschiede in der Oxi- und Reduzierbarkeit verschiedener Stoffe beobachtet. Es konnten folgende Tendenzen entdeckt werden:


Oxidierbarkeit: $\text{Cu} > \text{Cl}^- > \text{H}_2\text{O}$

Reduzierbarkeit: $\text{Cu}^{2+} > \text{H}_2\text{O}$

SO_4^{2-} und Na^+ zeigten weder Oxidier- noch Reduzierbarkeit.

Und obwohl alle Beobachtungen richtig waren, stimmen die Tendenzen in einem Punkt nicht. Die Chlorid-Ionen sind eigentlich schwerer zu oxidieren als Wasser.

Oxidierbarkeit: $\text{Cu} > \text{Cl}^- > \text{H}_2\text{O}$



Weshalb man trotzdem das Gegenteil beobachtet, wird im folgenden Kapitel aufgedeckt.

7. Der Effekt der Überspannung [Flint 2010]

Der Effekt der Überspannung ist in der Elektrochemie von großer Bedeutung. Er zeigt sich darin, dass der Umsatz einiger Stoffe an den Elektroden nicht bei den Spannungen merklich abläuft, bei denen er laut der elektrochemischen Spannungsreihe ablaufen müsste. Bei Elektrolysen zeigt sich der Effekt vor allem bei der Entwicklung von Gasen, bei der praktisch deutlich höhere Spannungen notwendig sind als theoretisch. Die Überspannung bringt „Unordnung“ in die elektrochemische Spannungsreihe und erschwert die Vorhersagbarkeit von Elektrodenreaktionen. Ihre Ursache liegt in kinetischen Reaktionshemmungen, deren Mechanismen vielfältig sein können. Als Beispiel sei die Durchtrittsüberspannung genannt, bei der der Elektronendurchtritt zwischen Elektrode und reagierendem Teilchen erschwert ist. Sie ist vor allem von der Kombination Elektrodenmaterial/Stoff abhängig. [Hamann 2005, S. 157 ff]

In dieser Unterrichtseinheit stehen der Effekt der Überspannung, die erwähnte Elektrodenmaterial/Stoff-Abhängigkeit und ihre Auswirkungen auf praktische Zwecke im Vordergrund. Die Thematik bietet sich an dieser Stelle an, da die Schülerinnen und Schüler aus den vorherigen Versuchen das Gefühl der Vorhersagbarkeit der Elektrodenreaktionen je nach Elektrolyt erworben haben. Andererseits kennen sie die elektrochemische Spannungsreihe noch nicht. Eventuell empfinden sie so unplanmäßige Effekte eher spannend, anstatt als unliebsame Ausnahme von der Regel.

Versuch 15: Elektrolyse einer ZnSO_4 -Lösung mit variablen Katoden (Demo)

Geräte: Kupfer-, Eisen-, Zink- und Kohlelektrode, Kabelmaterial mit Klemmen, Wäscheklammern, 200-mL-Becherglas breite Form oder Kristallisierschale, 500-mL-Becherglas, Eisen-Wolle, Gleichspannungsquelle (5 V, mindestens in 50-mV-Schritten regelbar), Voltmeter

Chemikalien: Zinksulfat-Lösung $c(\text{ZnSO}_4) = 0,5 \text{ mol/L}$, Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$ (ätzend, C), Kaliumhydroxid-Lösung $c(\text{KOH}) = 1 \text{ mol/L}$ (ätzend, C), Salzsäure $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/L}$ (ätzend, C)

Vorbereitung der Lösung: Etwa 0,5 L einer wässrigen Zinksulfat-Lösung werden vorbereitet. Die Lösung reagiert sauer ($\text{pH} \approx 2$). Diese Lösung wird in ein großes Becherglas gegeben und eine Kupfer- und Zinkelektrode wie unten dargestellt gegenüber in die Lösung gehängt.

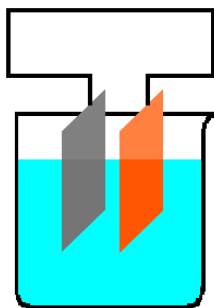
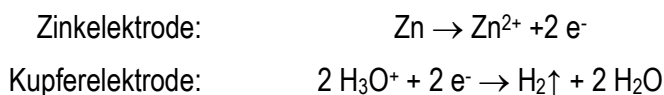


Abbildung 31: Vorbereitung Versuch 15

Die Kupferelektrode muss diejenige für den Hauptversuch sein. Beide Elektroden müssen mechanisch und mit Salzsäure gereinigt werden. Sie werden anschließend mit einem Kabel direkt verbunden.

An der Kupferelektrode sollte eine langsame Gasentwicklung einsetzen:



Auch an der Zinkelektrode kann eine geringe Wasserstoffentwicklung einsetzen. Sollte nach wenigen Minuten keine Gasentwicklung am Kupfer beobachtbar sein, wird tropfenweise Schwefelsäure bis zur Gasentwicklung zugegeben.

Nun muss mit wenigen Tropfen Lauge der pH-Wert so eingestellt werden, dass am Kupferblech gerade keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Je nach Reinheit des verwendeten Kupferbleches ist der pH-Wert unterschiedlich. Stehen mehrere Kupferbleche zur Auswahl, sollte jenes verwendet werden, welches in der sauersten Lösung gerade keine Gasentwicklung zeigt. Erfahrungsgemäß liegt der einzustellende pH-Werte zwischen 1,8 und 2,5. Ist der pH-Wert eingestellt, kann die Kupferelektrode zum Test durch die zu verwendende Eisenelektrode (mit Eisenwolle und Salzsäure gereinigt, abgespült) ersetzt werden. Sind in der Eisenelektrode möglichst wenig andere Metalle legiert und ist sie sauber, muss umgehend eine Gasentwicklung einsetzen.

Vorversuch vor dem Unterricht: Die vorbereitete Zinksulfat-Lösung wird in ein Becherglas gegeben. In die Lösung wird eine Kohlelektrode zusammen mit der Kupferelektrode aus der Lösungsvorbereitung gegenüber hineingehängt. Der Abstand der Elektroden sollte nur 2 bis 4 cm betragen. Die Elektroden und das Voltmeter werden an die fein regelbare Spannungsquelle angeschlossen (siehe Abb. 32). Nun wird die Spannung langsam hoch geregelt. Nach kurzer Zeit sollte eine Zinkabscheidung ohne zusätzliche Gasentwicklung auf dem Kupferblech sichtbar werden. Die Spannung wird langsam noch höher geregelt und festgestellt, ab welcher Spannung an der Kupferelektrode zusätzlich zur Zinkabscheidung gerade eine Gasentwicklung eintritt, erfahrungsgemäß oberhalb von 2,60 V. Der Wert wird notiert, die Spannung herunter geregelt und die Kupfer- durch die Eisenelektrode

ersetzt. An ihr wird die Spannung gesucht, bei der eine Gasentwicklung ohne eine Zinkabscheidung eintritt, erfahrungsgemäß zwischen 2,10 und 2,30 V.

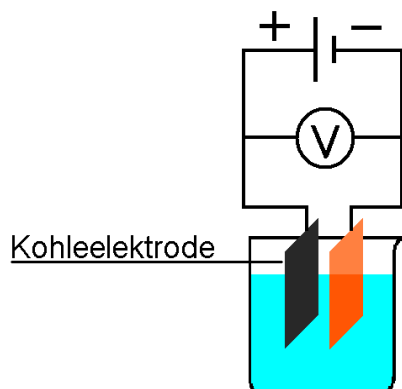
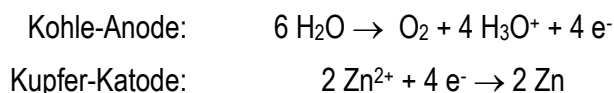


Abbildung 32: Versuchsaufbau zur Elektrolyse der Zinksulfat-Lösung

Hauptversuch Teil 1: Der Versuch wird wie in Abb. 32 dargestellt aufgebaut. Als erstes wird die Kupferelektrode eingesetzt und die Spannung langsam bis kurz unter den im Vorversuch ermittelten Spannungswert geregelt. Der Wert wird für die Deutung durch die Schüler notiert und die Kupferelektrode beobachtet.

Beobachtungen: Bei einer eingestellten Spannung von **2,55 V** (Beispiel) entsteht an der Kohle-Anode ein Gas, die Kupfer-Katode überzieht sich langsam mit einer metallisch glänzenden Schicht (keine Gasentwicklung).

Deutung: Das Gas lässt sich als Sauerstoff identifizieren, die metallisch glänzende Schicht auf dem Kupfer ist Zink. An den Elektroden laufen folgende Reaktionen ab:

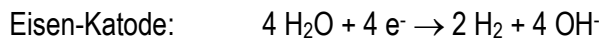
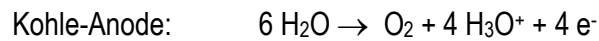


Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen der Schüler.

Hauptversuch, Teil 2: Die Lehrkraft tauscht nun die Kupferelektrode gegen die Eisen-elektrode aus und regelt den ermittelten Wert aus dem Vorversuch ein, bei dem eine Gasentwicklung ohne Zinkabscheidung eintritt. Die Schüler beobachten beiden Elektroden und notieren den Spannungswert einer ersten, sichtbaren Stoffumwandlung.

Beobachtung: Bei einer eingestellten Spannung von **2,15 V** (Beispiel) entsteht an der Kohle-Anode wiederum ein Gas, an der Eisen-Katode ist, im Gegensatz zum vorherigen Versuch, keine metallische Abscheidung zu sehen, stattdessen wird ein Gas gebildet.

Deutung: Das Gas an der Kohle-Anode lässt sich wieder als Sauerstoff identifizieren, das Gas an der Eisen-Anode als Wasserstoff. An den Elektroden laufen die folgenden Reaktionen ab:



Die jetzt festzustellende Wasserstoffentwicklung bei niedrigerer Spannung, die allein durch ein anderes Katodenmaterial verursacht wird, ist sicherlich eine Überraschung und zeigt den Schülern, dass auch das Elektrodenmaterial Einfluss auf die Stoffumwandlung bei Elektrolysen haben kann, bei denen es überhaupt nicht umgesetzt wird. Es lässt sich zu diesem Zeitpunkt feststellen, dass offensichtlich Kupfer besser für die Abscheidung von Zink als für die Abscheidung von Wasserstoff geeignet ist, Eisen dagegen besser für die Abscheidung von Wasserstoff als für die von Zink. Auf den Wasserstoff bezogen kann man sagen, dass dessen Abscheidung an Eisen bereits bei 2,15 V (Beispiel) zu beobachten ist, an Kupfer dagegen selbst bei einer Spannung von 2,55 V (Beispiel) noch keine Wasserstoff-Abscheidung eintritt.

Praktische Hinweise: a) Die Überspannung ist von sehr vielen Parametern abhängig, weshalb die vorbereitete Zinksulfat-Lösung, die Kupfer- und die Eisenelektrode zusammen gehören. Sollten sie getauscht werden, müssen der pH-Wert und die entsprechenden Spannungen neu ermittelt werden. Als Kupferelektrode eignet sich besonders gut ein Stück Kupfer-Leiterplatte.

b) Die Zinksulfat-Lösung kann für sehr viele Wiederholungen genutzt werden. Da sich aber bei jeder Durchführung der pH-Wert leicht ändert (siehe Reaktionen), muss er für ein zuverlässiges Versuchsergebnis von Zeit zu Zeit wie beschrieben korrigiert werden. Der Einsatz von Puffer-Lösungen wurde nicht getestet.

c) Die Kupfer- und die Eisenelektrode sollten vor jedem Versuch mit Salzsäure gereinigt werden.

Fachliche Hinweise: Im Vorversuch wird der pH-Wert der Lösung so eingestellt, dass die beiden pH-abhängigen H_2 -Abscheidungspotentiale an Kupfer und Eisen (blau, siehe Strom-Spannungs-Kurve unten) das pH-unabhängige, „feste“ Zink-Abscheidungspotential (grün, siehe Strom-Spannungs-Kurve unten) einschließen. In den H_2 -Abscheidungspotentialen sind die Wasserstoff-Überspannungen an Eisen und Kupfer bereits enthalten.

Das theoretische Gleichgewichts-Potential des Wasserstoffs ist an Kupfer und Eisen gleich. An Kupfer hat Wasserstoff jedoch eine höhere Überspannung als an Eisen, weshalb das H_2 -Abscheidungspotentiale an Kupfer über dem von Eisen liegt. An der Anode wird Sauerstoff ebenfalls mit einer Überspannung entwickelt (rotbraun, siehe Strom-Spannungs-Kurve unten).

Die Spannung bei der Elektrolyse mit der Kupferkatode (U_1) wird so eingestellt, dass sie kurz vor dem H_2 -Abscheidungspotentiale an Kupfer liegt. Es wird Zink abgeschieden. Bei der Elektrolyse mit der Eisenkatode (U_2) liegt die Spannung kurz unter dem Zink-Abscheidungspotential. Aus diesem Grund muss die Spannung langsam hochgeregelt werden. Die Stromdichte ist in beiden Teilversuchen nur wenige mA pro cm^2 groß (waagrechte orange Linie), weshalb die Stoffabscheidungen nur langsam in Erscheinung treten.

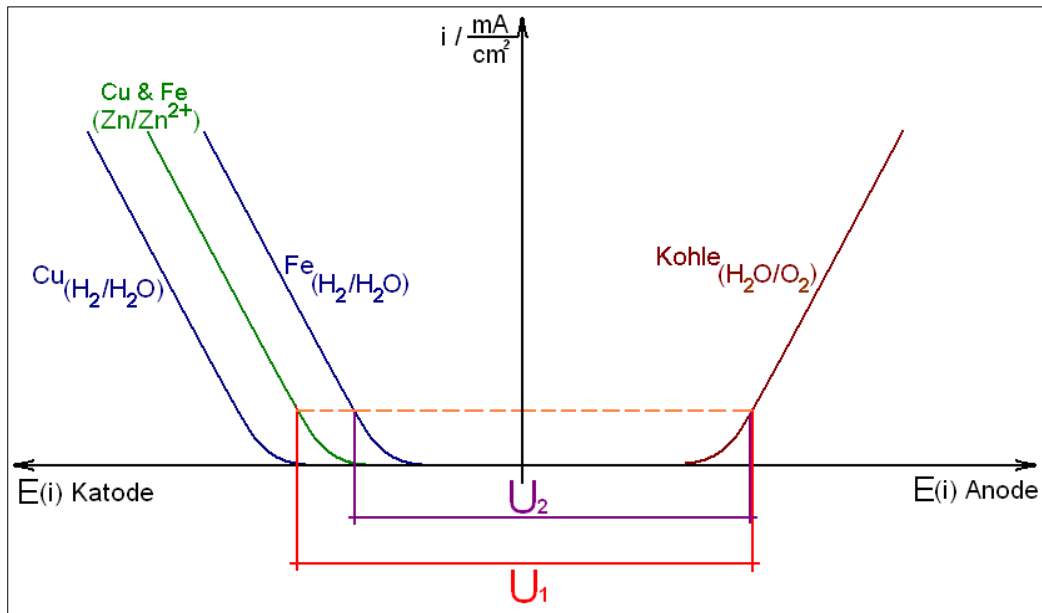


Abbildung 33: Strom-Spannungs-Kurven für die katodische Abscheidungen von Wasserstoff und Zink gegen Sauerstoff an der Anode. nach [Schwabe 1974, S. 309]

Überleitung zu Versuch 16: Für die weitere Vorgehensweise im Unterricht bieten sich zwei Wege an:

- Um die in Versuch 15 gewonnenen Erkenntnisse zu vervollständigen, können noch einmal beide Elektroden jeweils als Katode eingesetzt (sie können auch in einem Experiment parallel geschaltet werden) und beobachtet werden, was geschieht, wenn man die Spannung weiter erhöht. Dabei ist festzustellen, dass an der Eisen-Katode bei etwa 2,15 V die Bildung von Wasserstoff zu beobachten ist (siehe Versuch 15), an beiden Elektroden bei ca. 2,55 V eine Abscheidung von Zink einsetzt und bei weiterer Erhöhung der Spannung auch an der Kupfer-Katode eine Wasserstoff-Entwicklung einsetzt. Daraus lässt sich ableiten, dass offensichtlich für die Abscheidung von Wasserstoff das Elektrodenmaterial eine wesentliche Rolle zu spielen scheint, für die von Zink dagegen kaum.

- b) Anhand der Ergebnisse von Versuch 15 richtet man den Focus auf die Wasserstoff-Entwicklung und stellt fest, dass dieser sich an einer Eisen-Katode bei deutlich niedrigerer Spannung abscheiden lässt als an der Kupfer-Katode.

In beiden Fällen sollte dann auf die zunehmende Bedeutung des Wasserstoffs für die Energieversorgung und damit natürlich auch auf die Suche nach einem möglichst geeigneten Elektroden-Material für dessen elektrolytische Gewinnung und auch einem möglichst geeigneten Elektrolyten eingegangen werden. Je niedriger die anzulegende Spannung ist und je weniger andere (Neben-)Produkte bei der Elektrolyse entstehen, desto einfacher und preiswerter lässt sich auch der Wasserstoff gewinnen. Bei der Suche nach einem geeigneten Elektrolyten wird schnell klar, dass eine Alternative zur Zinksulfat-Lösung gesucht werden sollte. Man kann eine Reihe von Elektrolyten ausprobieren oder anhand einer Recherche zur so genannten „Wasserelektrolyse“ darauf kommen, dass entweder eine Säure (Schwefelsäure) oder eine Lauge, bevorzugt Kaliumhydroxid-Lösung, sowohl aufgrund der hohen spezifischen Leitfähigkeit, als auch der fehlenden Nebenprodukte am geeignetsten ist. Wegen der hohen Korrosivität von Schwefelsäure verwendet man trotz deren noch höherer Leitfähigkeit in der Regel Kaliumhydroxid-Lösung. Um dieses zu überprüfen und um die Produkte nachzuweisen, kann man den folgenden Versuch durchführen.

Versuch 16: Elektrolyse von Kaliumhydroxid-Lösung

(Vorbereitung auf Versuch 17)

Geräte: U-Rohr mit seitlichen Ansätzen, 2 lange Stahlnägel mit Gummistopfen, Gleichspannungsquelle (20 V), 2 Kabel mit 4 Klemmen, 2 Reagenzgläser (16 x 160 mm), Holzspan

Anmerkung: An Stelle der beiden langen Stahlnägel mit Gummistopfen können auch zwei Platin-Elektroden mit Gummistopfen verwendet werden. Diese sind natürlich teurer und nicht in jeder Schule in ausreichender Anzahl vorhanden, um diesen Versuch als Schülergruppenversuch durchzuführen.

Chemikalien: Kaliumhydroxid-Lösung, $c(\text{KOH}) = 2 \text{ mol/L}$ (ätzend, C)

Durchführung: Die Kaliumhydroxid-Lösung wird in das U-Rohr gefüllt und dann der Versuch entsprechend Abb. 34 aufgebaut.

Man schaltet die Spannungsquelle ein und regelt die Spannung so, dass eine lebhaft Gasentwicklung stattfindet. Das an der mit dem Minuspol verbundenen Elektrode entwickelte Gas kann mittels Knallgasprobe auf Wasserstoff getestet werden. (Es kann einige Sekunden dauern bis genügend Gas entwickelt ist.) Das an der mit dem Pluspol verbundenen Elektrode freiwerdende Gas wird mittels Glimmspanprobe auf Sauerstoff untersucht.

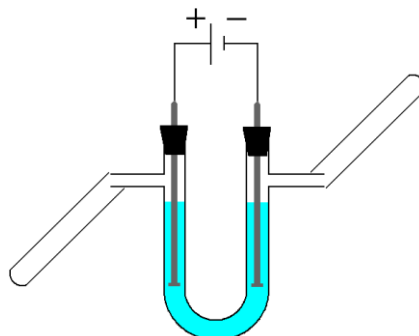
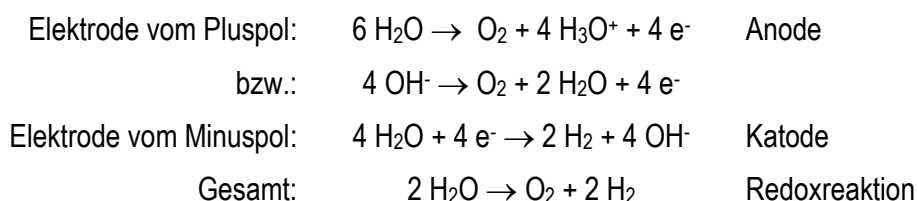


Abbildung 34: Aufbau Versuch 16

Beobachtungen: Eine lebhaft Gasentwicklung kann an beiden Elektroden festgestellt werden. Die mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbundene Elektrode zeigt eine deutlich stärkere Gasentwicklung als die andere Elektrode. An der Elektrode vom Minuspol fällt die Knallgasprobe positiv aus, an der anderen ist die Glimmspanprobe positiv.

Deutung: An der Anode wird Sauerstoff und an der Katode Wasserstoff entwickelt, die Reaktionen können wie folgt aufgestellt werden.



Anmerkung: An der Anode finden mit Sicherheit beide formulierte Reaktionen statt. Im Prinzip werden bei beiden Reaktionen Oxid-Ionen oxidiert ($2 \text{ O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{ e}^-$). An dieser Stelle im Unterrichtsgang ist es wenig sinnvoll eine andere als die obere Oxidation zu formulieren, denn der Versuch ist nur als Vorbereitung auf die folgende Untersuchung gedacht und soll keine neuen Fragen bei den Schülern aufwerfen.

Die Schüler erkennen, dass es sich ebenfalls um eine Wasserelektrolyse analog der Natriumsulfat-Elektrolyse handelt.

Überleitung zu Versuch 17: Nachdem nun offensichtlich der geeignete Elektrolyt gefunden wurde, soll es jetzt um ein möglichst geeignetes Elektrodenmaterial gehen. Dabei wird zunächst die katodische Wasserstoff-Abscheidung betrachtet. Dazu müssen unter Konstanzhaltung aller anderen Parameter Katoden aus verschiedenen Materialien eingesetzt und herausgefunden werden, an welchem Material die Wasserstoff-Entwicklung bei der geringsten Spannung zu beobachten ist. Eine vergleichende Untersuchung kann wie folgt in einem einzigen Experiment durchgeführt werden.

Versuch 17: Überspannungs-Elektrolyse in der Petrischale

Geräte: Petrischale $\varnothing = 9\text{ cm}$, Fahrradschlauch oder anderes starkes Gummi, Gleichspannungsquelle (5 V, mindestens in 50-mV-Schritten regelbar), Voltmeter, Kabelmaterial mit Klemmen, Schere, Kohleelektrode, feiner Pinsel, ähnlich starke Metalldrähte: $\varnothing = 0,1$ bis $0,5\text{ mm}$, z.B. aus Eisen, Kupfer, Nickel, Messing, Silber, Platin, ... (Materialquellen siehe Anhang), Kohleelektrode (es kann eine dünne Fallbleistift-Mine verwendet werden)

Anmerkung: Es sollten keine Drähte aus zu unedlem Material (Zink, Aluminium, usw.) verwendet werden. Die Drähte werden im Folgenden miteinander verbunden und würden als Lokalelemente bereits ohne das Anlegen einer äußeren Spannung zu einer nennenswerten Wasserstoffentwicklung führen.

Chemikalien: Kaliumhydroxid-Lösung $c(\text{KOH}) = 2\text{ mol/L}$ (ätzend, C), Salzsäure $c(\text{HCl}) = 2\text{ mol/L}$ (ätzend, C)

Vorbereitung der Petrischale: Von einem Fahrradschlauch wird ein etwa 1-cm-breiter Ring abgeschnitten und um die Petrischale gelegt. Sollte der Ring zu klein sein, muss ein neuer diagonal aus dem Schlauch geschnitten werden. Unter den Fahrradschlauch wird von unten ein etwa 10 bis 20 cm langes Stück eines Metalldrahts geschoben, so dass es ca. 5 cm über die Petrischale nach oben steht (siehe unten, Schritt 1). Der überstehende Draht wird in die Petrischale umgebogen. Der Draht darf den Petrischalenrand innen nicht berühren, da sonst die Lösung durch Kapillarität aus der Schale fließen würde (Schritt 2). Auf diese Weise wird mit allen Metalldrähten verfahren. Da die edleren Drähte (Pt, Ag) wahrscheinlich kürzer ausfallen, werden diese außerhalb der Petrischale mit anderen Drähten (z.B. Cu) verlängert. Die Bleistiftmine wird mit Kupferdraht umwickelt (Schritt 3).

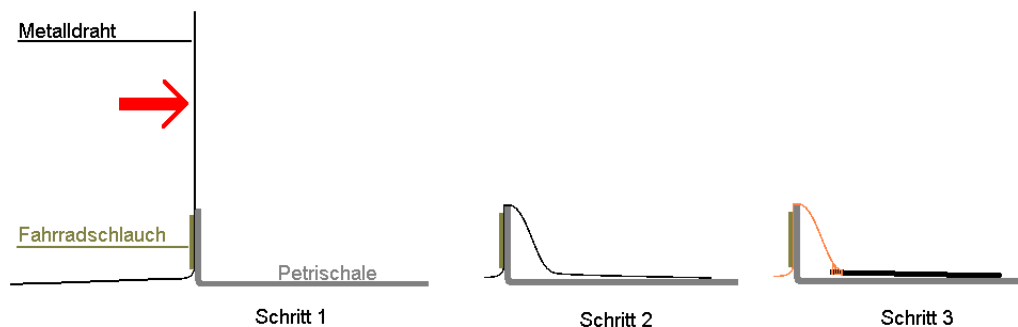


Abbildung 35: Die drei Schritte bei der Vorbereitung der Petrischale

Alle Drähte werden in der Petrischale auf die gleiche Länge gekürzt und die Petrischale von unten mit den Bezeichnungen für die Elektrodenmaterialien beschriftet. Außerhalb der Petrischale müssen alle Drähte zu einem Strang zusammengedreht werden. Die fertig präparierte Schale ist in Abb. 36 dargestellt.

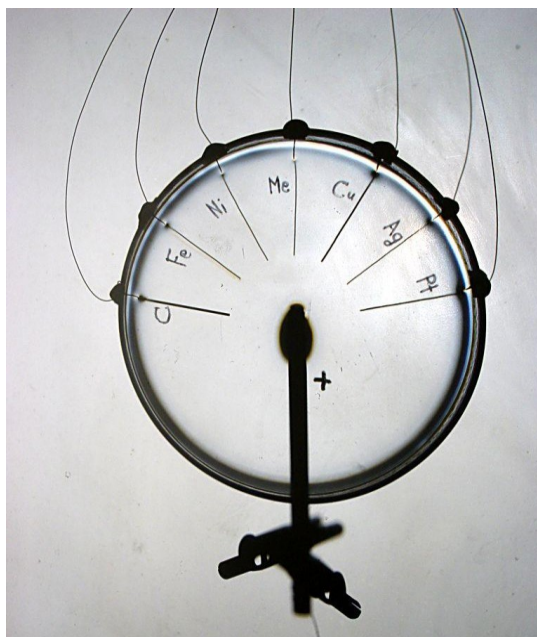


Abbildung 36: Die fertig präparierte Petrischale mit der Kohle-Anode

Durchführung, Teil 1: Zur Reinigung der Elektroden wird etwas Salzsäure in die Petrischale gegeben und die Metalldrähte umspült. Nachdem die Petrischale mit Wasser ausgespült wurde, wird sie halb hoch mit Kaliumhydroxid-Lösung gefüllt. Eine Kohleelektrode wird so in die Petrischale gestellt, dass sie zu allen Metalldrähten den gleichen Abstand hat (siehe Abb. 36).

Die Petrischale wird auf den Overhead-Projektor gestellt, die Drähte mit dem Minuspol und die Kohleelektrode mit dem Pluspol der Spannungsquelle verbunden und ein Voltmeter parallel zu den Elektroden geschaltet (siehe Abb. 37). Dann regelt man die Spannung langsam hoch. Durch hinein pusten in die Schale kann der Elektrolyt leicht bewegt werden und eine einsetzende Gasentwicklung lässt sich leichter erkennen. (Erfahrungsgemäß beginnt eine Gasentwicklung an einem der Drähte ab ca. 1,90 V.)

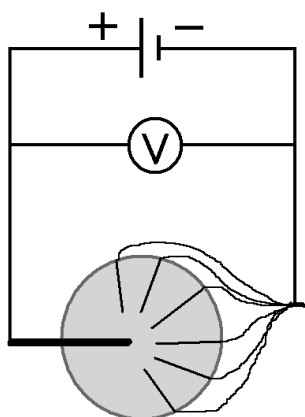


Abbildung 37: Aufbau zu Versuch 17

Beobachtungen: Die Wasserstoff-Entwicklung beginnt bei ca. 1,9 V am Platin, dicht gefolgt von Silber. Bei etwas höherer Spannung folgen Eisen und Nickel, wobei auch an Kohle langsam eine Gasentwicklung einsetzt. Die höchste Spannung ist für die Wasserstoff-Entwicklung an Kupfer und Messing erforderlich.

Deutung: Für die elektrolytische Gewinnung von Wasserstoff sind von den untersuchten Materialien Platin und Silber die geeignetsten. Bei den anderen muss eine zunehmend höhere Spannung angelegt werden. Die Überspannung für die Wasserstoff-Abscheidung ist also vom Elektrodenmaterial abhängig.

Dieser zusätzlich aufzuwendende Spannungsanteil kann als „Überspannung“ eingeführt werden.

Fachlicher Hinweis: Da auch die Sauerstoff-Entwicklung an der Kohlelektrode mit einer stromdichte-abhängigen Überspannung behaftet ist, können die Spannungsdifferenzen zwischen dem Einsetzen der Wasserstoffentwicklung an zwei verschiedenen Katoden nicht ausschließlich auf den Unterschied in den Wasserstoffüberspannungen zurückgeführt werden. Allerdings ändert sich die Sauerstoffüberspannung nur gering mit zunehmender Stromdichte, wodurch ihr Einfluss klein bleibt.

Um nun herauszufinden, ob sich auch für die anodische Abscheidung von Sauerstoff verschiedene Materialien unterschiedlich gut eignen, kann man die gleiche Versuchsanordnung weiter verwenden.

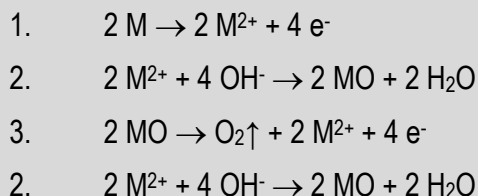
Durchführung, Teil 2: Nachdem die Wasserstoffblasen an den Elektroden mit einem feinen Pinseln entfernt wurden, wird an der Spannungsquelle und am Messgerät einfach umgepolt und dann die Spannung langsam wieder hoch geregelt. Dieses sollte etwas zügiger geschehen als beim vorherigen Teilversuch, da die unedleren Metalle direkt vor der Sauerstoff-Entwicklung in Lösung gehen und erst bei höheren Stromstärken teilweise passiviert werden.

Nach einer Sauerstoff-Entwicklung müssen der Elektrolyt erneuert und die Elektroden mit Salzsäure gereinigt werden, bevor wieder Wasserstoff entwickelt werden kann!

Beobachtungen: Die Sauerstoff-Entwicklung beginnt am Nickel und Eisen gefolgt von Kupfer, Kohle, Silber, Platin,

Deutung: Für die elektrolytische Gewinnung von Sauerstoff sind, ganz anders als bei der Abscheidung von Wasserstoff, Nickel und Eisen die geeignetsten Materialien. Bei den anderen muss sukzessive eine höhere (Über-)Spannung aufgewendet werden.

Fachlicher Hinweis: Genau genommen findet die Sauerstoffentwicklung nicht direkt am Metall selbst statt, sondern am Metalloxid, welches durch die anodische Belastung der Metalle entsteht. Der Sauerstoff wird wie folgt durch die Oxidation und Neubildung des Metalloxides freigesetzt:



Für die Bewertung der Metalle in Bezug auf die Tauglichkeit zur Sauerstoffentwicklung ist das in diesem Fall allerdings unerheblich.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Überspannung sowohl vom Elektrodenmaterial als auch vom abzuscheidenden Stoff abhängig ist.

Die Schüler erkennen, dass die verschiedenen Metalle unterschiedlich gut zur Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff geeignet sind und dass es auf die beste Kombination zwischen gewünschtem, abzuscheidenden Stoff und Elektrodenmaterial ankommt. Beim Thema Brennstoffzellen kann auf diese Kenntnisse dann wieder zurückgegriffen werden.

Praktische Hinweise: Die Überspannungen der Metalle hängen von vielen Faktoren ab z.B.:

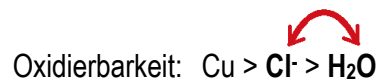
- Art der Überspannung
- Reinheit des Metalls (Legierungen)
- Oberflächenbeschaffenheit (rau-glatt)
- Verschmutzung der Oberfläche
- Oberflächenoxide
- Stromdichte
- pH-Wert (bei H_2 und O_2)
- Ionen im Elektrolyten
- ...

Alle diese Faktoren machen es schwierig, genaue Werte für die Überspannungen anzugeben und führen zu schwankenden Ergebnissen dieses Versuches. Zuverlässig lassen sich bei der H_2 -Entwicklung drei Gruppen von Metallen zeigen:

- | | |
|---|----------------------|
| - geringe Überspannung, Platin, Silber, ... | edle Metalle |
| - mittlere Überspannung, Eisen, Nickel, ... | weniger edle Metalle |
| - hohe Überspannung, Kupfer, Zink, Blei, Graphit, ... | gemischt |

Bei der Sauerstoff-Entwicklung lassen sich keine Gruppen feststellen, aber die Überspannungen sind eindeutig anders verteilt als bei Wasserstoff. Die Sauerstoffentwicklung beginnt an Eisen und Nickel, gefolgt von Kupfer und endet an Platin und Silber. (nach [Forker 1989])

Ein Rückgriff auf Versuch 15 kann an dieser Stelle sinnvoll sein. Die Schüler können jetzt anhand der schlechten Eignung der Kupferelektrode für die Wasserstoff-Entwicklung erklären, weshalb im Versuch 15 Zink statt Wasserstoff entwickelt wurde. Sie können nun auch verstehen, dass die Sauerstoffüberspannung bei der Elektrolyse einer Natriumchlorid-Lösung (Versuch 7) die Sauerstoffentwicklung verhindert und stattdessen Chlor entwickelt wird. Dadurch scheint die Oxidierbarkeit von Chlorid-Ionen zu Chlor größer zu sein als die Oxidierbarkeit von Wasser zu Sauerstoff.



Überleitung zu Kapitel 8: Zu Beginn des Unterrichtsganges (Versuch 6) und in den letzten Versuchen wurden elektrolytisch Wasserstoff und Sauerstoff entwickelt. Die Schüler haben dabei beobachtet, dass deutlich mehr Wasserstoff als Sauerstoff entwickelt wird. Warum das so ist und so sein muss wird u. a. im folgenden Kapitel „erforscht“.

8. Das „kombinierte“ Faraday'sche Gesetz

Das „kombinierte“ Faraday'sche Gesetz wird auch „Größengleichung für elektrochemische Berechnungen“ oder „Größengleichung für elektrochemische Abscheidungen“ genannt.

Der nachfolgend beschriebene Versuch sollte mit mindestens 3 bis 4 Schülergruppen arbeitsteilig, parallel durchgeführt werden, um in kurzer Zeit mehrere Datensätze zu sammeln. Falls für diesen Zweck nicht mehrere Hofmann'sche Wasserersetzer zur Verfügung stehen, können die Schülergruppenversuche mit je einem einfachen Selbstbau-Hofmann aus Einwegspritzen (Spritzen-Hofmann) durchgeführt werden.

Versuch 18: Elektrolyse von Kaliumhydroxid-Lösung im Spritzen-Hofmann

Geräte: Kanüle $\varnothing = 1,2$ mm, Stopfenbohrer ($\varnothing = 5$ und $\varnothing = 10$ mm), 3 Silikonstopfen, Kunststoffschlauch $\varnothing = 5$ mm (z.B. Aquarienschlauch), 2 10-mL-Spritzen, 100-mL-Spritze, zwei Stahlnägel, Klebstoff (z.B. Heißkleber), 2 Luer-Kombi-Stopfen (rot), Kabelmaterial mit Klemmen, Amperemeter, Gleichspannungsquelle (30 V), Reagenzglas (10 x 100 mm), Holzspan

Chemikalien: Kaliumhydroxid-Lösung $c(\text{KOH}) = 1$ mol/L (ätzend, C)

Bau des Spritzen-Hofmanns:

1. Mit einem 10-mm-Stopfenbohrer wird der Luer-Konus einer 100-mL-Spritze ausgebohrt. In dieses Loch wird ein mit einer Kanüle durchbohrter Stopfen gesetzt.
2. Der Kolben der 100-mL-Spritze wird bis zum Anschlag ausgezogen. Direkt über dem Dichtungsgummi werden seitlich in die Spritze zwei Löcher gebohrt (5-mm-Stopfenbohrer, Abstand der Löcher 2 - 3 cm).



Abbildung 38: Spritzen-Hofmann

3. Durch zwei in die 10-mL-Spritzen passende Stopfen werden Stahlnägel gebohrt. Die Kolben zweier 10-mL-Spritzen werden entfernt und die durchbohrten Stopfen in die Spritze gedrückt. Die Stahlnägel dürfen nur bis unter die 10-mL-Marke hineinragen. Direkt über die Stopfen wird in jede Spritze ein Loch mit einem 5-mm-Stopfenbohrer gebohrt.

4. In die seitlichen Löcher der 100-mL-Spritze wird je ein kurzes Stück Schlauch gesteckt. Anschließend wird auf jeden Schlauch eine 10-mL-Spritze mit ihrer Bohrung aufgesteckt. Alle 3 Spritzen sind nun verbunden. Die 10-mL-Spritzen müssen zusätzlich mit Klebstoff an der 100-mL-Spritze befestigt werden.

Durchführung: Der Versuch muss drei-, besser viermal durchgeführt werden, um alle zur Auswertung notwendigen Daten zu erhalten (bei Stromstärke von 0,070 A, 0,100 A, 0,130 A und 0,160 A). Der Spritzen-Hofmann wird so in ein Stativ eingespannt, dass der Kolben der 100-mL-Spritze die Tischplatte berührt und so nicht versehentlich aus der Spritze gezogen werden kann. Die Apparatur wird durch das obere Loch der 100-mL-Spritze langsam mit Kaliumhydroxid-Lösung gefüllt. Sind beide 10-mL-Spritzen vollständig gefüllt, werden sie mit je einem Luer-Kombi-Stopfen verschlossen. Auf die 100-mL-Spritze wird der durchbohrte Stopfen wieder aufgesetzt und der Spritzen-Hofmann wie unten dargestellt in eine Reihenschaltung integriert.

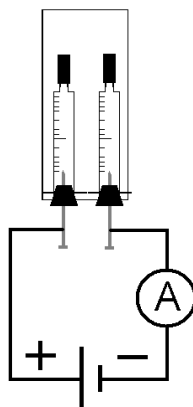
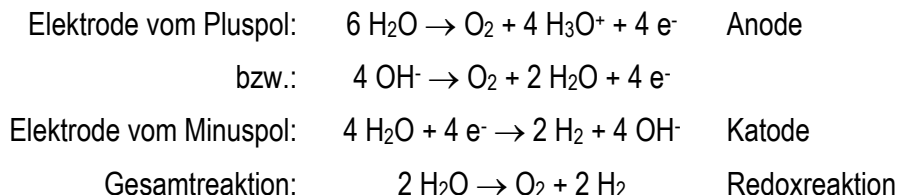


Abbildung 39: schematischer Aufbau Versuch 18

Die Spannungsquelle wird schnell auf die beabsichtigte Stromstärke geregelt und die Zeitmessung gestartet. Zu jedem Milliliter entwickelten Gasvolumens wird die Zeit notiert. Der Versuch ist beendet, wenn eine Spritze mit 10 mL Gas gefüllt ist. Zum Nachweis der Gase wird die Kanüle auf der 100-mL-Spritze mit einem Finger verschlossen und die 10-mL-Spritze, die mit dem Minuspol verbunden ist, oben geöffnet. Auf die 10-mL-Spritze wird ein kleines Reagenzglas aufgesetzt und durch leichtes Anheben des Fingers auf der Kanüle das Gas sehr kontrolliert abgefüllt und anschließend die Knallgasprobe durchgeführt. Danach wird die 10-mL-Spritze wieder verschlossen und wie zuvor die andere geöffnet. An deren Öffnung kann mit einem glühenden Holzspan auf Sauerstoff getestet werden.

Beobachtungen: An beiden Elektroden werden Gase entwickelt. Die Knallgas- und Glimmspanprobe ist positiv.

Deutung: An der Elektrode vom Minuspol der Spannungsquelle wird Wasserstoff und an der anderen Elektrode Sauerstoff entwickelt. Die an den Elektroden ablaufenden Reaktionen sind:



Mögliche Auswertung: Die Auswertung erfolgt an Beispielwerten, aufgenommen von vier Gruppen mit verschiedenen Stromstärken.

Messwerte: (Beispiel)

V(Gas)/ mL	1.Gruppe I = 0,070 A		2.Gruppe I = 0,100 A		3.Gruppe I = 0,130 A		4.Gruppe I = 0,160 A	
	t(H ₂) / s	t(O ₂) / s	t(H ₂) / s	t(O ₂) / s	t(H ₂) / s	t(O ₂) / s	t(H ₂) / s	t(O ₂) / s
0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	90	200	70	150	60	120	45	95
2	200	420	150	310	120	240	95	195
3	300	630	240	470	180	360	150	290
4	420	870	310	630	240	480	195	390
5	520	1110	390	790	300	600	245	480
6	630		470		360		290	
7	750		560		420		340	
8	870		630		480		390	
9	990		710		540		435	
10	1110		790		600		480	

Tabelle 2: Messwerte Versuch 18

Schritt 1: Jede Gruppe erstellt aus ihren Werten ein V-t-Diagramm:

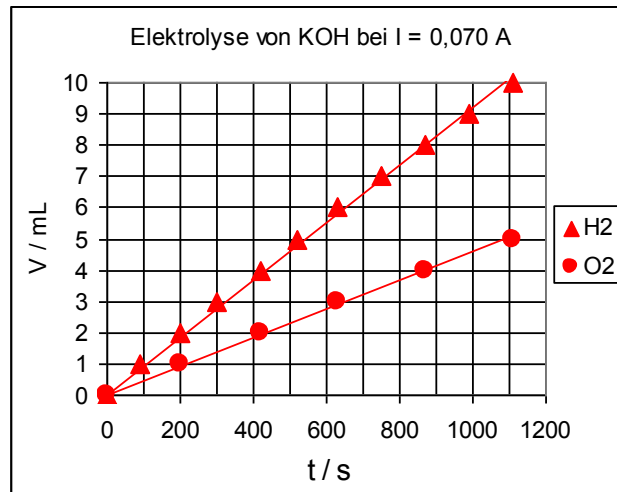


Abbildung 40: V-t-Diagramm beider Gase

Ergebnisse:

- es wird nur halb so viel O₂ wie H₂ entwickelt
- das Volumen ist proportional zur Zeit $V \sim t$

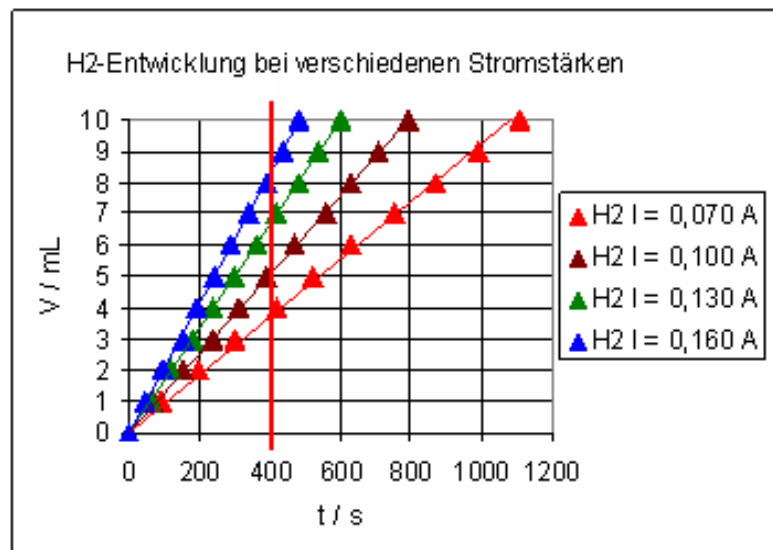


Abbildung 41: V-t-Diagramm eines Gases

Schritt 2a: Alle Gruppen tragen ihre Werte eines Gases für ein V-t-Diagramm zusammen:

Ergebnis:

- Das Gasvolumen nimmt mit der Stromstärke zu.

Schritt 2b: Wie genau nimmt das Gasvolumen mit der Stromstärke zu?

V-I-Diagramm zu einem Zeitpunkt (z.B. bei $t = 400 \text{ s}$), eines Gases:

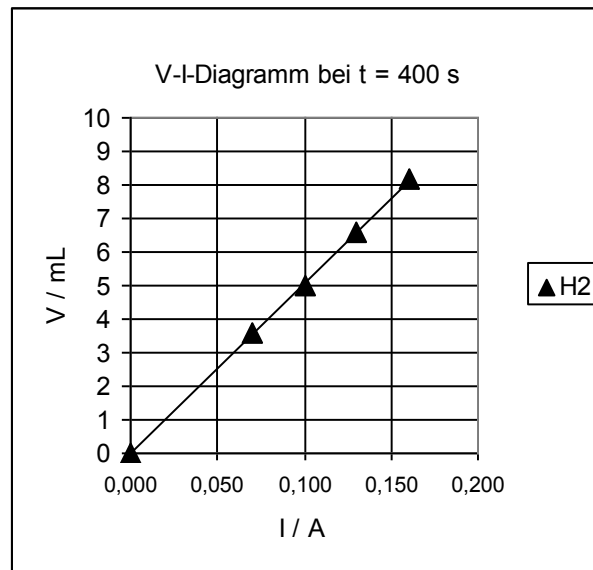


Abbildung 42: V-I-Diagramm eines Gases

Ergebnis: - Das Gasvolumen ist proportional zur Stromstärke. $V \sim I$

Schritt 3: Zusammenführung der Ergebnisse: $V \sim t$ und $V \sim I$

daraus folgt: $V \sim I \cdot t$ mit $I \cdot t = Q$

folgt daraus: $V \sim Q$ mit $V = n \cdot V_M \Rightarrow V \sim n$

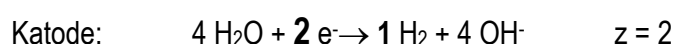
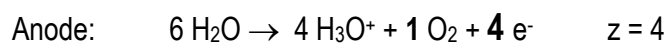
folgt daraus: $n \sim Q$

1. Faraday'sches Gesetz:

Die abgeschiedene Stoffmenge ist der „geflossenen“ Ladungsmenge proportional.

Schritt 4: Die Bedeutung der Ladungszahl z:

Die Ladungszahl z gibt die pro Formelumsatz ausgetauschten Elektronen an. Um herauszufinden, wie viele Elektronen zur Abscheidung eines H_2 - bzw. O_2 -Moleküls erforderlich sind, werden die Reaktionen an Anode und Katode so aufgestellt, dass jeweils genau ein H_2 - bzw. O_2 -Molekül entsteht:



Für 1 O_2 -Molekül werden 4 Elektronen, für ein H_2 -Molekül 2 Elektronen benötigt. Für 1 mol O_2 -Moleküle werden demzufolge 4 mol Elektronen und für 1 mol H_2 -Moleküle 2 mol Elektronen benötigt. Man kann also formulieren:

Stoffmenge des abgeschiedenen Stoffes $\cdot z =$ Stoffmenge der auszutauschenden e^-

$$n \cdot z = n_e \quad ^7$$

Da aber aus historischen Gründen die Elektronenanzahl nicht als Stoffmenge n_e , sondern als Ladung Q angegeben wird ($Q = 6,24 \cdot 10^{18}$ Elektronen), muss n_e in Q umgerechnet werden! Das ist sehr einfach möglich: $Q = F \cdot n_e$ Der Umrechnungsfaktor F wird zu Ehren FARADAYS als Faraday-Konstante bezeichnet.

Damit folgt aus obiger Gleichung:

$$n(\text{abgeschiedener Stoff}) \cdot z = \frac{Q}{F} = \frac{I \cdot t}{F}$$

, das „kombinierte“ Faraday'sche Gesetz

Schritt 5: Wie lautet die Faraday-Konstante „F“? $F = \frac{Q}{n \cdot z}$

	t / s	I / A	z für H ₂ bzw. O ₂	$\frac{Q}{z} / \text{As}$	V(H ₂) bzw. V(O ₂) / mL	n(H ₂) bzw. n(O ₂) / mol	$F = \frac{Q}{n \cdot z} / \frac{\text{As}}{\text{mol}}$
H ₂	400	0,070	2	14	3,6	0,00015	95278
	400	0,100	2	20	5,0	0,00020	98000
	400	0,130	2	26	6,6	0,00027	96515
	400	0,160	2	32	8,2	0,00033	95610
O ₂	400	0,070	4	7	1,8	0,00007	95278
	400	0,100	4	10	2,5	0,00010	98000
	400	0,130	4	13	3,3	0,00013	96515
	400	0,160	4	16	4,1	0,00017	95610

Tabelle 3: Berechnung Faraday-Konstante Versuch 18

Durchschnitt: $F = 96351 \frac{\text{As}}{\text{mol}}$

Die ermittelte Faraday-Konstante von $96351 \frac{\text{As}}{\text{mol}}$ ist dem gerundeten Literaturwert von $96500 \frac{\text{As}}{\text{mol}}$ ähnlich.

⁷ An der Stelle kann auch die bekannte Form des 2. Faraday'schen Gesetzes $n_1 \cdot z_1 = n_2 \cdot z_2$ ausformuliert werden.

Die Vorteile dieser Auswertung sind:

- Zeitersparnis durch weniger Experimente
- Mehr Schüleraktivität durch Gruppenexperimente statt Demonstration am Hofmann
- Die Faraday-Konstante wird als Durchschnitt vieler Messwerte mehrerer Apparaturen und nicht als Durchschnitt weniger Werte einer Apparatur bestimmt. Dadurch werden der zufällige und systematische Messfehler kleiner.

Überleitung zu Versuch 19: Um das erarbeitete Gesetz zu vertiefen und anzuwenden, kann den Schüler ein fiktives Szenario dargeboten werden:

Nach einem Unfall liegt ein kleines Forschungs-U-Boot auf dem Grund der Ostsee. Die Ballasttanks sind voller Wasser und es gibt keine Pressluft mehr, um die Tanks mit Luft zu füllen und aufzusteigen. Die einzige Möglichkeit ist, mit den vollen Batterien an Bord Ostseewasser zu elektrolysieren und so Wasserstoff und Sauerstoff zu gewinnen. Der Kapitän entscheidet sich dafür, den leichteren Wasserstoff aufzufangen und in die Ballasttanks zu leiten. Aber wie lange dauert es bis das U-Boot aufsteigt - Minuten, Tage oder sogar Jahre?

Versuch 19: Das U-Boot Desaster

Geräte: 800-mL-Becherglas (hohe Form), Gleichspannungsquelle (20 V), eine lange Kohleelektrode, Kupferkabel mit Isolierung, 1 sehr kleines, leichtes Reagenzglas (ca. 5 cm lang), Amperemeter, Stoppuhr

Chemikalien: 700 mL Natriumsulfat-Lösung $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ mol/L}$

Vorbereitung Lehrer: In diesem Versuch soll ein kleines leichtes Reagenzglas als U-Boot auf den Grund eines Becherglases sinken und mit einem genau dosierten Gasvolumen aufsteigen (siehe oben). Dazu muss der Lehrer ein Reagenzglas finden, das durch das Einschließen von 1 mL bis 3 mL Wasserstoff in Wasser schwimmt.

Das genaue zum Auftauchen des gefundenen Reagenzglases notwendige Wasserstoff-Volumen bestimmt der Lehrer, indem er den Schüler-Versuch einmal durchgeführt und dabei die notwendige Zeit bis zum Auftauchen misst. Aus dieser Zeit kann er dann das genaue Wasserstoff-Volumen berechnen.

Die Schüler bekommen den Arbeitsauftrag, herauszufinden wie lange bei gegebener Stromstärke elektrolysiert werden muss, bis die erforderliche Gasmenge (im Vorversuch vom Lehrer ermittelt!) entstanden ist und das „Mini-U-Boot“ aufsteigt. Anschließend wird die gefundene Lösung von den Schülern experimentell überprüft.

Durchführung: Das 800-mL-Becherglas wird mit Natriumsulfat-Lösung gefüllt und der Versuch wird wie in Abb. 43 dargestellt aufgebaut. Dazu muss das Kupferkabel beidseitig abisoliert und wie dargestellt präpariert werden. Das vollständig mit Lösung gefüllte, kleine Reagenzglas wird auf die Kupferelektrode gestülpt.

Um den Versuch zu beginnen, wird die Stromstärke schnell auf z.B. 0,050 A geregelt und sofort die Zeitmessung gestartet. Die Stromstärke muss ständig überwacht und konstant gehalten werden.

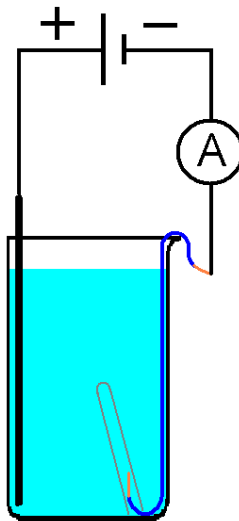
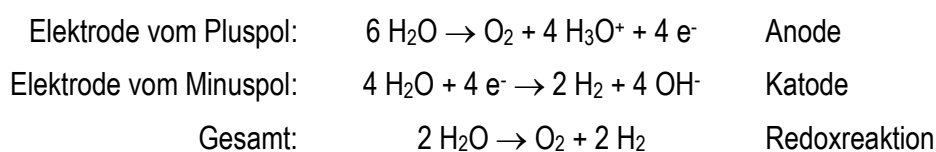


Abbildung 43: Aufbau Versuch 19

Beobachtungen: An beiden Elektroden finden Gasentwicklungen statt. Das Reagenzglas füllt sich mit Gas.

Deutung: Es finden folgende Reaktionen statt:



Das Reagenzglas füllt sich mit Wasserstoff und steigt in der berechneten Zeit ± 3 Sek. auf.

Anmerkung: Die Schüler sind erfahrungsgemäß von der Übereinstimmung zwischen ihrer Rechnung und dem Versuchsergebnis überrascht und begeistert.

Mit diesem Versuch endet der erste Konzeptbaustein zum Thema Elektrolysen. Der zweite Konzeptbaustein startet mit der Wiederholung der bekannten Elektrolyse einer Natriumsulfat-Lösung (Versuch 6). Doch diesmal bringt die vermeintlich aufgeklärte Elektrolyse unerwartet einen Elektromotor zum Laufen.

Elektrochemische Spannungsquellen

9. Umkehrung der Elektrolyse

Im folgenden Kapitel sollen den Schülerinnen und Schülern die Galvani'schen Zellen erläutert werden. Im 1. Konzeptbaustein haben die Schüler die Vorgänge während der Elektrolyse mit den dabei auftretenden Ionenverschiebungen hinreichend untersucht. Sie wissen, dass sie mittels elektrischen Stroms Elektrolytlösungen verändern können, und sie sind im Stande, dies mit den entsprechenden Oxidations- und Reduktionsreaktionen zu erklären. Ihnen ist die Vielfalt der an Elektroden realisierbaren Stoffumwandlungen bewusst, sie können mit dem Effekt der Überspannung umgehen und das kombinierte Faraday'sche Gesetz auf einfache Elektrolysen anwenden.

In den nun folgenden Kapiteln 9 und 10 lernen die Schüler die freiwillige „Rück-Elektrolyse“ (Galvani'sche Zelle) kennen. Die Schüler erarbeiten, dass es sich um die sowohl stoffliche als auch energetische Umkehrung des Elektrolyse-Prozesses handelt. Damit die Schüler dieses Grundprinzip verinnerlichen, soll die „Rück-Elektrolyse“ als „Umkehrung“ bezeichnet werden, bis diese Bezeichnung in Kapitel 11 durch „Galvani'sche Zelle“ ersetzt wird.

Der zweite Konzeptbaustein startet mit den Versuchen 20 und 21. Diese Versuche sollen den Schülern auf überraschende Weise eine für sie neue Seite der vermeintlich, aufgeklärten Elektrolyse zeigen.

Versuch 20: Umkehrung der Elektrolyse einer Natriumsulfat-Lösung

(Versuch 6, nach [Obendrauf 1998])

Geräte: 2 Kohleelektroden (z.B. Bleistiftminen), 9-V-Batterie oder Gleichspannungsquelle, 2 Kabel mit 4 Klemmen, 250-mL-Becherglas oder kleine Kristallisierschale, Leichtlauf-elektromotor (Anlaufstrom max. 4 mA) oder Messmotor (siehe Anhang)

Chemikalien: 200 mL Natriumsulfat-Lösung $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ mol/L}$, Universalindikator-Lösung

Vorbereitung: Um die Stromflussrichtung anhand der Drehrichtung des Rotors identifizieren zu können, muss der zu verwendende Elektromotor vor dem Versuch an eine Spannungsquelle angeschlossen werden (maximal 2 V). Die Drehrichtung und der „Elektroneneingang“ des Motors (Minuspol der Spannungsquelle) werden notiert.

Durchführung:

1. Der Versuch wird entsprechend Abb. 44 aufgebaut. Die Kohleelektroden sollten einen Abstand von 2 - 3 cm haben. Die Natriumsulfat-Lösung wird mit einigen Tropfen Universalindikator-Lösung kräftig gefärbt. Anschließend wird die Lösung elektrolysiert und die Veränderungen an den Elektroden notiert.

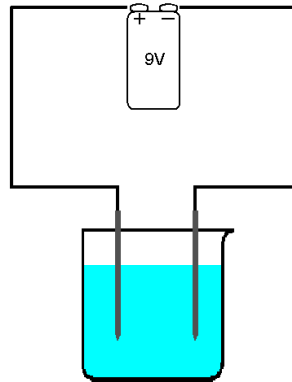


Abbildung 44: Aufbau Versuch 20

2. Nach etwa einer Minute wird die Elektrolyse beendet und die Spannungsquelle durch einen Elektromotor ersetzt. Die Zuordnung der Motoranschlüsse zu den Elektroden, sowie die Drehrichtung des Rotors werden notiert.

Beobachtungen:

Zu 1. (Elektrolyse) An beiden Elektroden ist eine Gasentwicklung beobachtbar. Die mit dem Minuspol verbundene Elektrode zeigt eine deutlich stärkere Gasentwicklung als die gegenüberliegende. Der Indikator im Elektrolyten um die, mit dem Minuspol verbundene, Elektrode zeigt einen basischen pH-Wert an. An der gegenüberliegenden Elektrode wird der Elektrolyt sauer.

Zu 2. (Umkehrung) Nach Anschluss des Elektromotors dreht der Rotor. Die Rotationsrichtung des Rotors zeigt eine Umkehrung der Stromflussrichtung in Bezug zur Elektrolyse an.

Deutung:

Zu 1. (Elektrolyse) An den Elektroden wird Wasser zersetzt. In Versuch 6 wurden die freiwerdenden Gase aufgefangen und identifiziert. Unter Beachtung der beobachteten pH-Werte können folgende Reaktionsgleichungen erarbeitet werden.

Elektrolyse:

Elektrode vom Pluspol z.B. links:	$6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 4 \text{ H}_3\text{O}^+ + 4 \text{ e}^-$	Oxidation	Anode
Elektrode vom Minuspol z.B. rechts:	$4 \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ e}^- \rightarrow 2 \text{ H}_2\uparrow + 4 \text{ OH}^-$	Reduktion	Katode
Gesamtreaktion:	$2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 2 \text{ H}_2\uparrow$	Redoxreaktion	

Die Elektronen werden von der Sauerstoff-Elektrode durch die Spannungsquelle zur Wasserstoff-Elektrode verschoben.

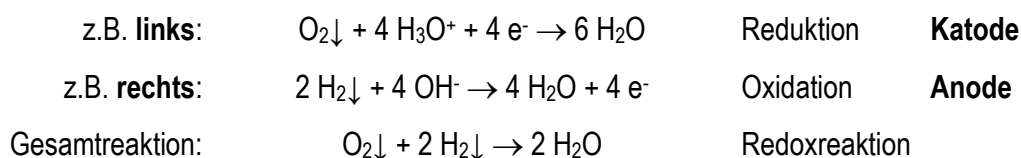
In der Lösung werden die Natrium-Kationen und die gebildeten Hydronium-Ionen zur Wasserstoff-Elektrode und die Sulfat-Anionen und die gebildeten Hydroxid-Ionen zur Sauerstoff-Elektrode verschoben. (**Animation zu Versuch 6**)

Zu 2. (Umkehrung) Die Drehung des Rotors des Elektromotors zeigt, dass Elektrische Energie frei werden muss, welche den Motor antreibt. Anhand der Drehrichtung des Rotors ist erkennbar, dass die Elektronen nun in umgekehrter Richtung, von der Wasserstoff-Elektrode, durch den Elektromotor, zur Sauerstoff-Elektrode, verschoben werden.

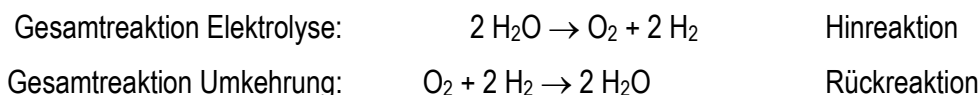
Analog werden nun in der Lösung die Natrium-Kationen und die Hydronium-Ionen zur Sauerstoff-Elektrode und die Sulfat-Anionen und die Hydroxid-Ionen zur Wasserstoff-Elektrode verschoben. (**Animation zu Versuch 6 Reverse**)

Die Reaktionsgleichungen können anhand der Stromflussrichtung wie folgt formuliert werden.

Umkehrung:



Die Schüler stellen fest, dass während der Elektrolyse und der Umkehrung die gleiche Gesamtreaktion in unterschiedlichen Richtungen abläuft.



Praktische Hinweise: Der zu verwendende Elektromotor sollte nach den im Versuch auftretenden Spannungen ausgewählt werden. Direkt nach der Elektrolyse ist eine Spannung von etwa 2 V messbar, die durch den Motorbetrieb aber schnell auf etwa 1,4 V abfällt. Die freiwerdenden Gase müssen nicht aufgefangen werden, da das den Spannungsabfall nicht verhindert und die durch den Versuchsaufbau bedingte geringe Stromstärke nicht steigert.

Die Umkehrung der Stromflussrichtung wäre deutlicher zu beobachten, wenn der zu verwendende Elektromotor bereits bei der Elektrolyse in den Stromkreis eingeschaltet wird (siehe Versuch 21). Bei der Verwendung von 9-V-Batterien im Schülerversuch ist davon allerdings abzuraten, da die Spannung auf diese Weise nicht regelbar ist. Dadurch könnte ein empfindlicher Elektromotor, der für den Betrieb an 1 – 3 V ausgelegt ist, Schaden nehmen.

Die Anfangsspannung von etwa 2 V liegt dicht an der theoretischen Standardspannung von 2,06 V zwischen einer Wasserstoff-Halbzelle ($\text{H}_2, 2\text{OH}^-/2\text{H}_2\text{O}$) mit $\text{pH}=14$ und einer Sauerstoff-Halbzelle ($2\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2, 4\text{H}_3\text{O}^+$) mit $\text{pH}=0$. [Handbook, S. 8-20 ff] Der Spannungsabfall auf etwa 1,4 V könnte mit den Überspannungen von Wasser- und Sauerstoff an den Kohleelektroden zusammenhängen. [Flint 2010] Es gibt jedoch einige Untersuchungen (im Folgenden Absatz), die gegen die ausschließliche Wasserstoff/Sauerstoff-Entwicklung sprechen. Diese sind für die Auswertung des Versuches im Schulunterricht jedoch irrelevant und sollen lediglich dem interessierten Lehrer bei möglichen Veränderungen oder Erweiterungen des Versuches helfen.

Nach HOFFMANN [Hoffmann 1997] verläuft die Sauerstoff-Reduktion an Kohleelektroden immer über die Bildung von Wasserstoffperoxid. Die Oxidation des Wassers zu Sauerstoff, wie in diesem Versuch, ist über Wasserstoffperoxid als Zwischenprodukt ebenso denkbar. Da das Standardpotential der Wasserstoffperoxid-Halbzelle ($2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2, 2\text{H}_3\text{O}^+$; $\text{pH}=0$) mit +1,77 V [Handbook, S. 8-20 ff] vergleichsweise hoch liegt, könnte H_2O_2 zu der hohen Anfangsspannung beitragen.

Ein mit +2,12 V ebenfalls relativ hohes Standardpotential hat die Peroxodisulfat-Halbzelle ($2\text{HSO}_4^-/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}, 2\text{H}_3\text{O}^+$; $\text{pH}=0$) [Handbook, S. 8-20 ff]. BREITER [Breiter 1963] und das „Handbook of Preparative Inorganic Chemistry“ [Brauer 1963] verweisen darauf, dass bei der anodischen Oxidation an Platin in SO_4^{2-} -haltiger Lösung neben der Entwicklung von Sauerstoff auch Peroxodisulfationen ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) und geringe Stoffmengen an Ozon gebildet werden. Ob dies auch an den in diesem Versuch verwendeten Kohlenstoffanoden der Fall ist, ist fraglich, aber zumindest an Diamantanoden können Peroxodisulfat-Ionen ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) in großen Ausbeuten dargestellt werden [Michaud 2000], [Serrano 2002].

Nicht zu vergessen ist auch die Tatsache, dass an Kohleanoden immer auch Kohlenstoffdioxid neben Sauerstoff entwickelt wird.

Leider sind im 2. Teil des Versuches die für die Rückreaktion typischen Stoffumwandlungen nicht beobachtbar, weder eine Gasvolumenabnahme noch eine pH-Wert-Änderung in Richtung Neutralpunkt. Ursache dafür ist die geringe Stromstärke von wenigen Milliampere, hervorgerufen durch die geringe Leitfähigkeit des Elektrolyten und die relativ kleinen Elektrodenoberflächen. Die geringe Stromstärke führt nach dem Faraday'schen Gesetz zu einem sehr kleinen Stoffumsatz von nur $0,0002 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$ ⁸ (bei einer Stromstärke von 5 mA). Selbst bei maximalem Stromfluss (Kurzschluss beider Elektroden) verhindern dichtebedingte Konvektion und Diffusion die Beobachtung der Rückreaktionen.

Da die Rückreaktionen wenigstens einmal exemplarisch aufgeklärt werden sollten, um schlüssig zu den Galvani'schen Zellen zu kommen, wurde alternativ zu Versuch 20 der folgende Versuch erdacht. Dieser zeigt in gleichem Maße wie Versuch 20 die Stoffum-

⁸ $\frac{0,005 \text{ C mol}}{96500 \text{ C s}} \approx 5 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{s}} \approx 0,0002 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$

wandlungen der Elektrolyse und zusätzlich die Stoffumwandlung während der Umkehrung an immerhin einer Elektrode.

Versuch 21: Umkehrung der Hittorf-Elektrolyse mit einer Zinksulfat-Lösung (alternativ zu Versuch 20)

(Die Versuchsbezeichnung ist vom Autor gewählt und soll lediglich einen Hinweis auf den historischen Ursprung ähnlicher Experimente geben!)

Geräte: 1 Reagenzglas ($\varnothing = 16 \text{ mm}$), 2 isolierte Kupferkabel (jeweils ca. 23 cm lang, Kupferader mindestens $\varnothing = 1 \text{ mm}$), 2 Kabel mit Klemmen, Gleichspannungsquelle (mindestens 12 V), spitze Zange, Leichtlaufelektromotor (Anlaufstrom max. 4 mA), Kabel mit silberfarbener Ader (Aderleitung) oder Nickel-Spatel, der in das Reagenzglas passt, Klebeband

Chemikalien: Zinksulfat-Lösung $c(\text{ZnSO}_4) = 0,5 \text{ mol/L}$ (Verwendung aus Versuch 15 mgl.)

Vorbereitung: Zwei 23 cm lange Kupferkabel werden jeweils an beiden Enden auf einer Länge von 2 cm abisoliert. Anschließend wird je ein Ende der Kabel so halbkreisförmig umgebogen, dass es noch gerade in das 16er-Reagenzglas passt (Abbildung 45, Bild 1). Die gebogenen Enden werden um 90° nach oben geknickt (Bild 2). Eine der Elektroden wird oberhalb so umgebogen, dass der abisolierte Teil 1 cm über dem Reagenzglasboden hängt. Die andere Elektrode sollte ca. 3,5 cm über der unteren hängen (Bild 3). Die obere Elektrode darf die Isolierung der unteren nicht berühren!

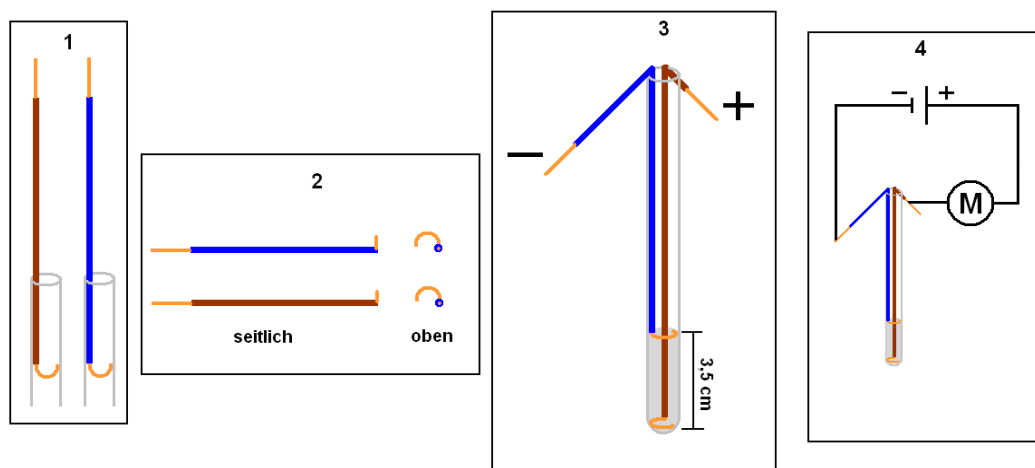


Abbildung 45: Aufbau Versuch 21

Durchführung:

1. In das mit Kupferdrähten präparierte Reagenzglas wird Zinksulfat-Lösung gefüllt, bis die obere Elektrode gerade bedeckt ist. Die Elektroden werden wie in Bild 4 dargestellt mit der Spannungsquelle und dem Elektromotor verbunden. Die Anschlüsse am Elektromotor werden markiert, um ihn später wieder genau so anschließen zu können. Anschließend

wird die Spannung so hoch geregelt, dass die Drehrichtung des Rotors des Elektromotors beobachtet und notiert werden kann.

Um den Versuch deutlich zu beschleunigen wird der Elektromotor ausgebaut, die Anschlusskabel direkt verbunden und die Spannung auf 20 V – 30 V hoch geregelt. Die Zinksulfat-Lösung und die Elektroden werden beobachtet.

Vorsicht! Die Zink-Bäume dürfen nicht so lang werden, dass sie die untere Elektrode berühren, denn dann droht ein Kurzschluss, der die Spannungsquelle beschädigen kann. Sollten die Zink-Bäume zu lang werden, genügt ein leichtes Rütteln an der oberen Elektrode, um sie abreißen zu lassen.

2. Ist die Lösung um die untere Elektrode deutlich gefärbt, wird die Spannungsquelle aus- und statt ihr der Kleinelektromotor wieder eingebaut. Die Drehrichtung des Rotors wird mit der des Vorversuches verglichen und notiert.

3. Um zu untersuchen, welche Reaktion an der unteren Elektrode abläuft, kann diese Elektrode durch einen nicht kupferfarbenen Metallstab ersetzt werden (siehe Abbildung 46).

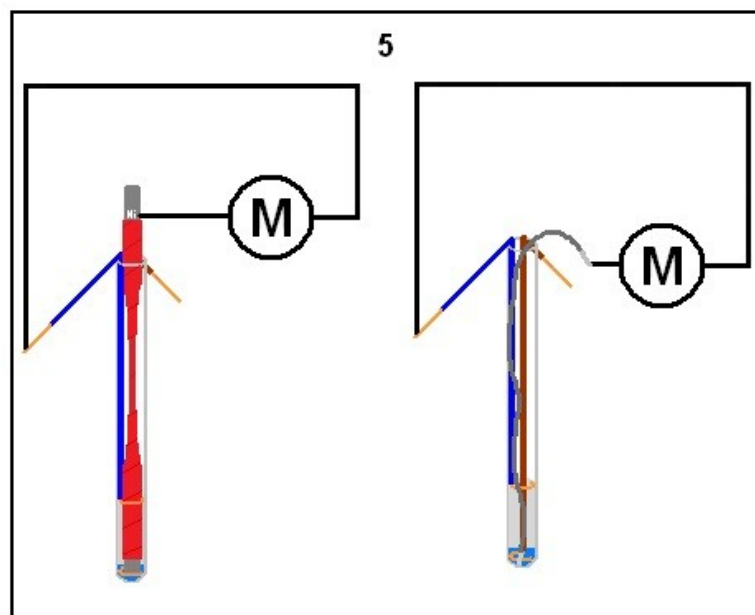


Abbildung 46: Identifizierung Rückreaktion Versuch 21

Dafür eignet sich besonders eine an den Enden abisolierte Aderleitung oder ein präparierter Nickelspatel (siehe Abbildung 46). Der Nickelspatel wird so mit Klebeband umwickelt, dass an beiden Enden noch 1 cm des Spatels frei bleibt. Der präparierte Spatel oder die Aderleitung wird zu den beiden Elektroden in die Lösung gestellt, mit dem Anschlusskabel der unteren Elektrode verbunden und nach wenigen Minuten aus der Lösung genommen und beobachtet.

4. Die untere Elektrode kann vorsichtig aus der unteren Lösung dicht an die obere Elektrode gehoben und der Elektromotor beobachtet werden. (Bis zum Eintreten des Effektes können 1-2 Minuten vergehen.)

Praktischer Hinweis: Es kann auch versucht werden, die untere Elektrode vorsichtig aus der Lösung zu entfernen, bevor sie durch den Metallstab ersetzt wird. Meistens führt dies jedoch zu einer unerwünschten Durchmischung der entwickelten Lösungen.

Beobachtungen:

Zu 1. (Elektrolyse): Der Rotor des Elektromotors dreht in eine Richtung. Nach wenigen Minuten bilden sich silberfarbene Metallbäume an der oberen Elektrode und eine lebhafte Gasentwicklung setzt ein. An der unteren Elektrode färbt sich die Lösung hellblau. Mit der Zeit werden die Metallbäume an der oberen Elektrode größer, reißen teilweise ab, fallen in die blaue Lösung um die untere Elektrode und werden augenblicklich rotbraun. Nach 5 - 10 Minuten ist die Lösung um die untere Elektrode deutlich blau gefärbt.

Zu 2. (Umkehrung): Der Rotor des Elektromotors dreht in die entgegengesetzte Richtung im Vergleich zur Elektrolyse.

Zu 3. (Umkehrung): Nach Anschluss des Metall-Stabes dreht der Elektromotor und auf dem Stab scheidet sich ein rotbrauner Niederschlag ab. Lässt man den Motor bis zu 30 Minuten lang laufen, kann eine Aufhellung der unteren Lösung beobachtet werden. Dieser Vorgang kann durch Kurzschließen des Elektromotors beschleunigt werden.

Zu 4. (Umkehrung): Wird die untere Elektrode aus der blauen Lösung gehoben, dann hört der Elektromotor nach kurzer Zeit auf zu drehen.

Deutung:

Zu 1. (Elektrolyse): Aus der unteren Elektrode werden Elektronen abgeführt (Anode). Dadurch wird das Kupfer zu Kupfer(II)-Ionen oxidiert. Die Konzentration an Kupfer(II)-Ionen in der Lösung nimmt zu, wodurch die Lösung eine zunehmend blaue Färbung bekommt.

Der oberen Elektrode werden von der Spannungsquelle Elektronen zugeführt, wodurch Zink-Ionen aus der Lösung zu Zink reduziert werden. Die Lösung verarmt an Zink-Ionen. Gleichzeitig wird Wasser zu Wasserstoff reduziert. Die Reaktionen können wie folgt zusammengestellt werden.

Elektrolyse:

obere Elektrode:	$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ ⁹	Reduktion	Katode
untere Elektrode:	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$	Oxidation	Anode
Gesamtreaktion:	$\text{Cu} + \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}$	Redoxreaktion	

Zu 2. (Umkehrung): Es muss auf eine Umkehrung der Stromflussrichtung geschlossen werden.

Während der Elektrolyse wurden aus der unteren Elektrode Elektronen abgeführt, während der Umkehrung werden sie ihr zugeführt. An ihr muss nun eine Reduktionsreaktion

⁹ und $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$

stattfinden, bei der Elektronen aufgenommen werden. Der oberen Elektrode wurden während der Elektrolyse Elektronen zugeführt und während der Umkehrung werden sie abgeführt. An ihr muss eine Oxidationsreaktion stattfinden bei der Elektronen frei werden. Die Anode und Katode haben demnach gewechselt!

Zu 3. (Umkehrung): Der Nickel-Stab überzieht sich sichtlich mit rotbraunem Kupfer. An der unteren Elektrode werden Kupfer(II)-Ionen zu Kupfer reduziert. Die Rückreaktion an der oberen Elektrode ist in diesem Versuch nicht sichtbar. Da aber die obere Elektrode die Anode sein muss, kann vermutet werden, dass ebenfalls die entsprechende Rückreaktion abläuft.

Zu 4. (Umkehrung): Nur wenn sich die beiden gleichen Elektroden in unterschiedlichen Lösungen befinden, wird Elektrische Energie frei. (Diese Erkenntnis ist wichtig für die spätere Definition der Galvani'schen Zelle!)

Zusammenfassend können mit den Erkenntnissen aus 2. bis 4. die folgenden Reaktionsgleichungen aufgestellt werden.

Umkehrung:

obere Elektrode:	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$	Oxidation	Anode
untere Elektrode:	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	Reduktion	Katode
Gesamtreaktion:	$\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$	Redoxreaktion	

Während der Elektrolyse und der Umkehrung läuft die gleiche Gesamtreaktion in unterschiedlichen Richtungen ab.

Gesamtreaktion Elektrolyse: $\text{Cu} + \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}$ Hinreaktion

Gesamtreaktion Umkehrung: $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ Rückreaktion

Zusammenfassung der Erkenntnisse aus Versuch 20 und 21: Die Schüler können bei den Versuchen 20 und 21 beobachten und mit Hilfe des Lehrers schlussfolgern,

1. dass nach der Elektrolyse eine freiwillige Rück-Redoxreaktion (die Umkehrung) ablaufen kann, in deren Folge der Stromfluss in umgekehrter Richtung stattfindet. Das führt dazu, dass die Bezeichnungen der Elektroden mit Anode und Katode wechseln muss,
2. dass die Rückreaktionen an den Elektroden die umgekehrten Hinreaktionen sind und
3. dass die Umkehrung, im Gegensatz zu den bekannten Redoxreaktionen, keine Wärmeenergie, sondern Elektrische Energie freisetzt.

Überleitung zu Kapitel 10: Falls die Schüler nicht von allein darauf kommen, sollten sie darauf hingewiesen werden, dass Versuch 21 eine sehr praktische Möglichkeit bietet Elektrische Energie zu speichern, sie quasi mobil zu machen. Z.B. könnte man mit der elektrolysierten Lösung im Reagenzglas den Raum verlassen und die chemisch gespeicherte Elektrische Energie wann und wo man möchte nutzen.¹⁰ Die Schüler können sich vielleicht vorstellen, welche eine Faszination diese Möglichkeit vor über 200 Jahren, als ALESSANDRO VOLTA sie entdeckte, in den Menschen ausgelöst haben muss. Damals wusste man noch nicht viel über Elektrische Energie und sah sie eher als ein natürliches Phänomen, welches in Form von Blitzen und als manchen lebenden Organismen (z.B. Zitteraal und Zitterrochen) innewohnende Kraft, auftrat. Die Elektrische Energie wurde durch VOLTA nutz- und untersuchbar¹¹ und beflügelte die technische Entwicklung der Menschheit ähnlich stark wie tausende Jahre zuvor die „Zähmung des Feuers“. Im heutigen Computerzeitalter, zweihundert Jahre nach VOLTA, ist ein Leben ohne die alltägliche Nutzung elektrischer Energie in großem Umfang undenkbar geworden.

Um nun herauszufinden, ob die Möglichkeit der freiwilligen Rückreaktion (der Umkehrung) nach jeder beliebigen Elektrolyse besteht und ob es Unterschiede zwischen den einzelnen Elektrolysen gibt, sollen im Folgenden ausgewählte, bekannte Elektrolysen aus dem 1. Konzeptbaustein daraufhin untersucht werden.

¹⁰ Die Schüler werden sicherlich bemerken, dass es in ihrem Alltag bereits solche Vorrichtungen gibt, sogenannte Batterien und Akkus.

¹¹ Zuvor entwickelte und genutzte, elektrostatische Generatoren (Influenzmaschinen) erzeugten zwar hohe Spannungen aber sehr kleine, experimentell nicht studierbare Stromstärken.

10. Untersuchung bekannter Elektrolysen

Mit den folgenden Versuchen sollen die Schüler ihre gewonnen Erkenntnisse aktivieren und festigen. Die Stoffumwandlungen bei der Umkehrung sind bei diesen Versuchen kaum beobachtbar. Ursachen sind wieder die geringen Stromstärken, sowie die starke Durchmischung von Edukten und Produkten, hervorgerufen durch dichtebedingte Konvektion und Diffusion. Die Versuche sollen den Schülern die Gelegenheit geben, über die Konsequenz, welche die freiwillige Rückreaktion auf die bekanntermaßen notwendige Ionenverschiebung hat, nachzudenken. Außerdem wird der schlechte Wirkungsgrad der Elektrolyse in Bezug zur anschließenden Umkehrung besprochen, denn den Schülern wird an den Versuchen sicherlich auffallen, dass mit hoher Spannung und hohem Stromfluss relativ lange (also mit viel elektrischer Energie) elektrolysiert wird und die während der anschließenden Umkehrung freiwerdende Elektrische Energie gerade so ausreicht, um einen kleinen Elektromotor zu betreiben. Mit der gezielten Thematisierung dieses Sachverhaltes soll der empirisch belegten Schülerfehlvorstellung von der *Energievernichtung bei der Elektrolyse* entgegen gewirkt werden. Versuch 24 ist durch die beobachtbare Erwärmung während der Elektrolyse im Besonderen für diese Problematik geeignet.

Didaktische Anmerkung: Für die folgenden Versuche 22, 23 und 24 bietet sich arbeitsteilige Gruppenarbeit mit anschließenden Schüler-Präsentationen unter Einsatz der entsprechenden Animationen an.

Versuch 22: Umkehrung der Elektrolyse einer Natriumchlorid-Lösung

(Umkehrung von Versuch 7a)

Geräte: 2 Kohleelektroden (z.B. Bleistiftminen $\varnothing = 2 \text{ mm}$), 9-V-Batterie oder andere Spannungsquelle, 2 Kabel mit 4 Klemmen, 250-mL-Becherglas oder kleine Kristallisierschale, Leichtlaufelektromotor (Anlaufstrom max. 4 mA) oder Messmotor (siehe Anhang)

Chemikalien: gesättigte Natriumchlorid-Lösung, Kaliumiodid-Stärke-Papier

Vorbereitung: Um die Stromflussrichtung anhand der Rotationsrichtung des Rotors identifizieren zu können, muss der zu verwendende Elektromotor vor dem Versuch an eine Spannungsquelle angeschlossen werden (maximal 2 V). Die Drehrichtung und der „Elektroneneingang“ des Motors (Minuspol der Spannungsquelle) werden notiert.

Durchführung: 1. Der Versuch wird wie in Abb. 47 gezeigt aufgebaut. Die Elektroden sollten einen Abstand von mindestens 3 cm haben, um nicht zu viel Gas zu entwickeln. Eine Spannung von 9 V wird eingestellt. Der Geruch der Gase wird vorsichtig geprüft. An beide Elektroden kann feuchtes Kaliumiodid-Stärke-Papier gehalten werden.

2. Nach etwa einer Minute wird die Elektrolyse beendet und die Spannungsquelle durch einen Elektromotor ersetzt. Die Zuordnung der Motoranschlüsse zu den Elektroden sowie die Drehrichtung des Rotors werden notiert.

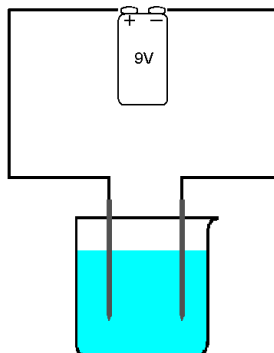


Abbildung 47: Aufbau Versuch 22

Beobachtungen:

Zu 1. (Elektrolyse): An beiden Elektroden ist eine Gasentwicklung beobachtbar. Die mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbundene Elektrode zeigt eine deutlich stärkere Gasentwicklung als die andere Elektrode. Über der Lösung riecht es nach „Schwimmbad“. An der mit dem Pluspol der Spannungsquelle verbundenen Elektrode verfärbt sich das Kaliumiodid-Stärke-Papier violett. Beide Elektroden sind mit Gasblasen bedeckt.

Zu 2. (Umkehrung): Nach Anschluss des Elektromotors dreht der Rotor. Die Rotationsrichtung des Rotors zeigt eine Umkehrung der Stromflussrichtung in Bezug zur Elektrolyse an.

Deutung:

Zu 1. (Wiederholung von Versuch 7a): An der Elektrode, welche mit dem Pluspol der Spannungsquelle verbunden ist, zeigt das sich violett färbende Kaliumiodid-Stärke-Papier Chlor an. Es werden also Chlorid-Ionen zu Chlor oxidiert. An der mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbundenen Elektrode wird Wasser zu Wasserstoff reduziert.

Elektrolyse:

Elektrode z.B. links :	$2 \text{ Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{ e}^-$	Oxidation	Anode
Elektrode z.B. rechts :	$2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{ OH}^-$	Reduktion	Katode
Gesamtreaktion:	$2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ Cl}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}_2 + 2 \text{ OH}^-$	Hinreaktion	

Das Chlor oxidiert die Iodid-Ionen im Kaliumiodid-Stärke-Papier zu Iod, welches mit der in der Stärke enthaltenen Amylose einen violett-blauen Komplex bildet. $\text{Cl}_2 + 2 \text{ I}^- \rightarrow 2 \text{ Cl}^- + \text{I}_2$

Zu 2. (Umkehrung): Vorausgesetzt, dass die Rückreaktionen wie in Versuch 21 die Umkehrungen der Hinreaktionen sind, findet an der z.B. linken Elektrode die Reduktion vorher gebildeten Chlors statt. Die Anode bei der Elektrolyse wird deshalb zur Katode bei der Umkehrung. An der z.B. rechten Elektrode findet entsprechend die Oxidation des vorher gebildeten Wasserstoffs statt, sie wird von der Katode zur Anode.

Umkehrung:

Elektrode z.B. links :	$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	Reduktion	Katode
Elektrode z.B. rechts :	$\text{H}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$	Oxidation	Anode
Gesamtreaktion:	$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Cl}^-$	Rückreaktion	

Praktische Hinweise: Die gelb-grüne Färbung der Lösung an der mit dem Pluspol der Spannungsquelle verbundenen Elektrode wird durch die Bildung von Chlorwasser hervorgerufen. Durch die sehr große Wasserlöslichkeit des Chlors wird deutlich weniger gasförmiges Chlor als Wasserstoff frei.

Um die Auswahl des Elektromotors zu erleichtern, sollen die messbaren Spannungen genannt werden. Direkt nach der Elektrolyse ist eine Spannung von etwa 2 V messbar, die durch den Motorbetrieb schnell auf etwa 1,5 V abfällt. Die freiwerdenden Gase müssen nicht aufgefangen werden, da das den Spannungsabfall nicht verhindert und die durch den Versuchsaufbau bedingte geringe Stromstärke nicht steigert.

Die Stromflussrichtung bei der Umkehrung wäre deutlicher zu beobachten, würde der zu verwendende Elektromotor bereits bei der Elektrolyse in den Stromkreis eingeschaltet (siehe Versuch 21). Bei der Verwendung von 9-V-Batterien im Schülerversuch ist davon allerdings abzuraten. Da die Spannung auf diese Weise nicht regelbar ist, könnte ein empfindlicher Elektromotor, der für den Betrieb an 1 – 3 V ausgelegt ist, Schaden nehmen!

Animation zu Versuch 7 verändert nach [Hittorf]

Um auch den Mechanismus des Ladungsausgleiches, die Ionenverschiebung, zeigen zu können, kann die Animation zu Versuch 7 (Abb. 48) eingesetzt werden.

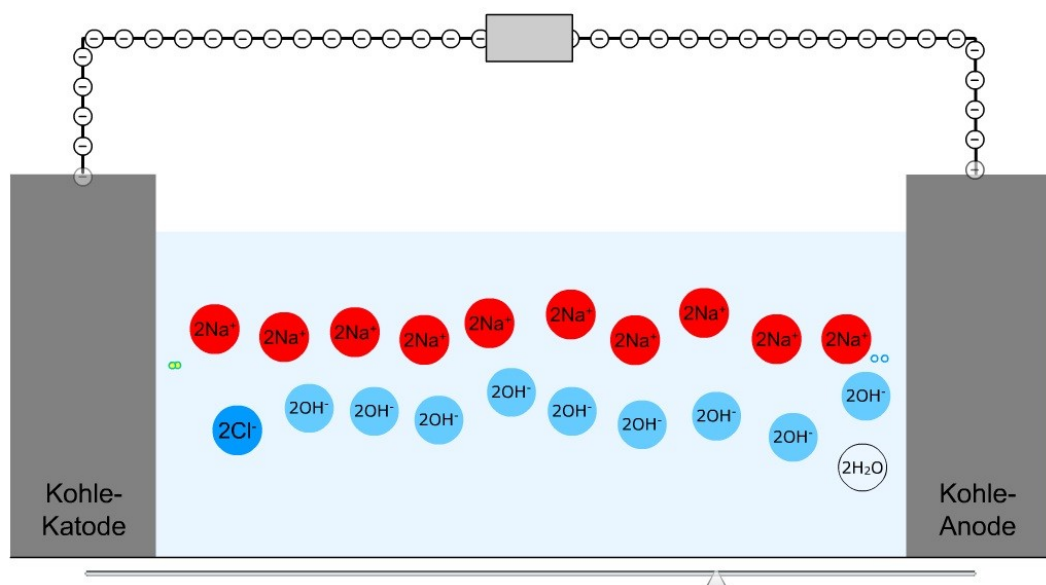


Abbildung 48: Standbild der Animation zu Versuch 7 während der Umkehrung einer Natriumchlorid-Lösung

Sie zeigt modellhaft die Reaktionen an den Elektroden und den Mechanismus der Ionenverschiebung im Elektrolyten während der Elektrolyse und im „Rückwärtsgang“ während der Umkehrung.

Didaktische Anmerkungen: Die Schüler wiederholen, dass die an den Elektroden umgesetzten Ionen zu einem „Ladungsungleichgewicht“ im Elektrolyten führen, welches augenblicklich durch die Ionenverschiebung ausgeglichen wird (siehe Kapitel 4 „Der Mechanismus der Ionenleitung“). Der Elektrolyt ist auf diese Weise überall und zu jedem Zeitpunkt elektroneutral. Die Schüler können mit Hilfe der Animation auch erkennen, dass sich bei der Umkehrung neben den Reaktionen und den Elektrodenbezeichnungen auch die Ionenverschiebung umkehrt.¹²

Hinweis: Die Animation sollte im „Vorwärtsgang“ nur so weit gezeigt werden, dass noch grüne Chlorblasen an der Elektrode vorhanden sind. Dadurch wird die Umkehrung sinnhafter und entspricht dem Experiment.

Versuch 23: Umkehrung der Elektrolyse einer Kupfer(II)-chlorid-Lösung

(Umkehrung von Versuch 9a)

Geräte: 2 Kohleelektroden (Bleistiftminen), Petrischale $\varnothing = 9$ cm oder Kristallisierschale, Gleichspannungsquelle oder 4,5-V-Batterie, 2 Kabel mit Klemmen, Leichtlaufелеktromotor (Anlaufstrom max. 4 mA) oder Messmotor (siehe Anhang)

Chemikalien: Kupfer(II)-chlorid-Lösung $c(\text{CuCl}_2) = 0,1$ mol/L, Kaliumiodid-Stärke-Papier

Vorbereitung: Um die Stromflussrichtung anhand der Drehrichtung des Rotors identifizieren zu können, muss der Elektromotor vor dem Versuch an eine geeignete Spannungsquelle angeschlossen werden (maximal 2 V). Die Drehrichtung und der „Elektroneneingang“ des Motors (Minuspol der Spannungsquelle) werden notiert.

Durchführung:

1. Der Versuch wird wie in Abb. 49 gezeigt aufgebaut (4,5 V). Beide Elektroden werden an gegenüber liegenden Stellen am Rand der Petrischale in die Lösung getaucht und beob-

¹²

Da die praktische Demonstration der Ionenverschiebung, wie sie in den Kapiteln 4 und 5 angestellt wurde, bei der Umkehrung der Elektrolyse (Galvani'sche Zelle) schwer zu realisieren ist, müssen die Schüler in diesem Fall dem Lehrer Glauben schenken oder eigene aufwendige Untersuchungen dazu in Form von z.B. AGs durchführen.

Dadurch, dass bei der Umkehrung (Galvani'sche Zelle) deutlich kleineren Spannungen vorliegen als bei der Elektrolyse, sind auch die entsprechenden Stromstärken deutlich kleiner, was zu einer sehr geringen Ionenverschiebung trotz langer Versuchszeit führt. Die Ionenverschiebung ist meist so gering, dass sie nicht mehr von der immer auftretenden Konvektion des Elektrolyten und der Diffusion der Ionen zu unterscheiden ist. Lediglich an Zellen mit extremer Spannung, z.B. der 5V-Monozelle von DIERKS und VENNEMANN [Dierks 2004], in Verbindung mit möglichst gut leitenden Elektrolyten, könnte die Ionenverschiebung groß genug sein, um sich von der Konvektion und Diffusion abzuheben.

achtet. Anschließend werden die Elektroden auf einen Abstand von 1 cm angenähert. Dicht über die Lösung an die Elektroden wird feuchtes Kaliumiodid-Stärke-Papier gehalten.

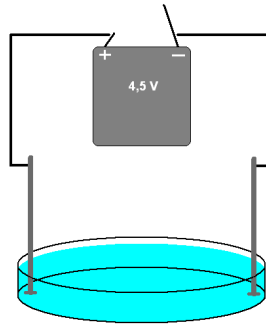


Abbildung 49: Aufbau Versuch 23

2. Nach etwa einer Minute wird die Elektrolyse beendet und die Spannungsquelle durch einen Elektromotor ersetzt. Die Zuordnung der Motoranschlüsse zu den Elektroden, sowie die Drehrichtung des Rotors, werden notiert.

Beobachtungen:

Zu 1. (Elektrolyse): Liegen die Elektroden weit auseinander, dann scheidet sich an der mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbundenen Elektrode ein rötlich brauner Niederschlag ab. An der mit dem Pluspol verbundenen Elektrode ist eine sehr geringe Gasentwicklung beobachtbar. Liegen die Elektroden dicht zusammen, nimmt die Gasentwicklung deutlich zu und der Niederschlag wird schwarz. Das feuchte Kaliumiodid-Stärke-Papier färbt sich dann über der Gasentwicklung violett.

Zu 2. (Umkehrung): Nach Anschluss des Elektromotors dreht der Rotor. Die Drehrichtung des Rotors zeigt eine Umkehrung der Stromflussrichtung an.

Deutung:

Zu 1. (Wiederholung aus Versuch 9a): Der rote Niederschlag ist Kupfer, das freiwerdende Gas ist Chlor. Bei zu schneller Kupferabscheidung bildet sich ein Kupferschwamm statt einer Kupferschicht, dieser ist schwarz.

Elektrolyse:

Elektrode z.B. links :	$2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$	Oxidation	Anode
Elektrode z.B. rechts :	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	Reduktion	Katode
Gesamtreaktion:	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cu} + \text{Cl}_2$	Hinreaktion	

Das Chlor oxidiert die Iodid-Ionen im Kaliumiodid-Stärke-Papier zu Iod, welches mit der in der Stärke enthaltenen Amylose einen violett-blauen Komplex bildet. $\text{Cl}_2 + 2 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^- + \text{I}_2$

Zu 2. (Umkehrung): Da die Stoffumwandlungen bei der Rückreaktion nicht beobachtbar sind, kann nur angenommen werden, dass die Rückreaktionen wie in den vorherigen

Versuchen die Umkehrungen der Hinreaktionen sind. Dann findet an der z.B. linken Elektrode an Stelle einer Oxidation eine Reduktion statt. Die Anode bei der Elektrolyse wird deshalb zur Katode bei der Umkehrung. An der z.B. rechten Elektrode findet an Stelle einer Reduktion eine Oxidation statt, sie wird von der Katode zur Anode.

Umkehrung:

Elektrode z.B. links :	$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	Reduktion	Katode
Elektrode z.B. rechts :	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$	Oxidation	Anode
Gesamtreaktion:	$\text{Cu} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$	Rückreaktion	

Animation zu Versuch 9 verändert nach [Hittorf]; Bezugsquellen siehe Anhang

Um auch die Ionenverschiebung zeigen zu können, kann die Animation zu Versuch 9 (Abb. 50) eingesetzt werden. Sie zeigt modellhaft die Reaktionen an den Elektroden und den Mechanismus der Ionenverschiebung im Elektrolyten während der Elektrolyse und im „Rückwärtsgang“ während der Umkehrung.

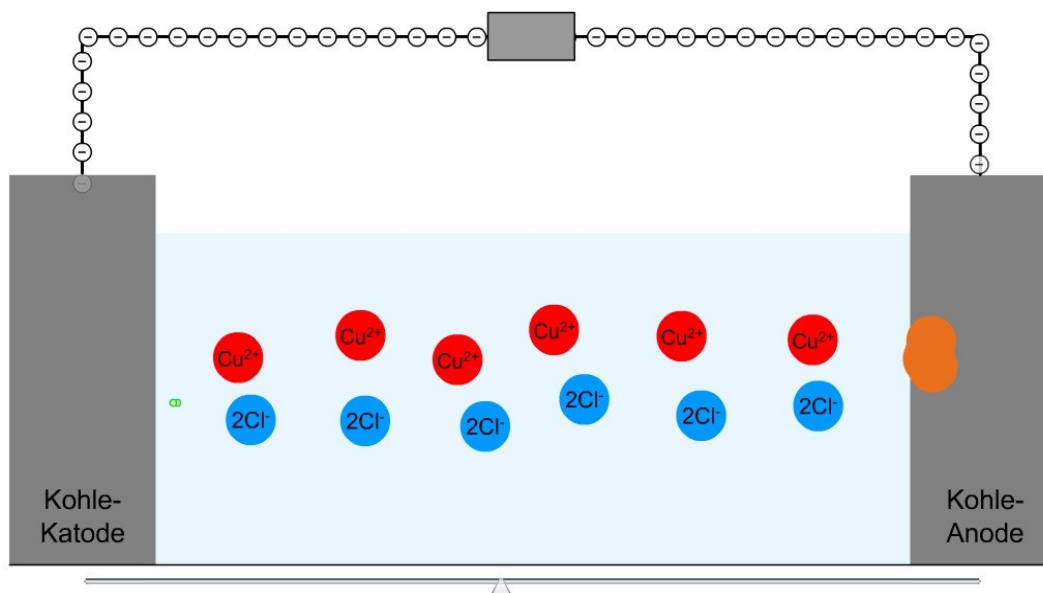


Abbildung 50: Standbild der Animation zu Versuch 9 während der Umkehrung einer Kupfer(II)-chlorid-Lösung

Die Schüler kommen wie in Versuch 22 zu dem logischen Ergebnis, dass während der Umkehrung, neben den Teilreaktionen und den davon abhängenden Elektrodenbezeichnungen, auch die Ionenverschiebung umgekehrt zur Elektrolyse abläuft. Eine experimentelle Demonstration ist aus den in Fußnote 12 angeführten Gründen schwierig.

Der nachfolgende Versuch soll, wie bereits zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, eine Diskussion zum Wirkungsgrad der Elektrolyse hervorbringen. Diese sollte gegebenenfalls vom Lehrer provoziert werden, um Energieverbrauchs-Vorstellungen der Schüler vorzubeugen.

Versuch 24: Umkehrung der Hittorf-Elektrolyse

(Umkehrung von Versuch 13; Die Bezeichnung Hittorf-Elektrolyse ist vom Autor gewählt und soll lediglich einen Hinweis auf den historischen Ursprung ähnlicher Experimente geben!)

Geräte: 1 Reagenzglas ($\varnothing = 16 \text{ mm}$), 400-mL-Becherglas (hohe Form), 2 isolierte Kupferkabel (je ca. 23 cm lang, Kupferader mindestens $\varnothing = 1 \text{ mm}$), Wäscheklammer, Gummi, ein Stück Silikonschlauch, 2 Kabel mit Klemmen, Gleichspannungsquelle (mindestens 20 V), Voltmeter und/oder Messmotor (siehe Anhang), spitze Zange, Lupe

Chemikalien: Kupfer(II)-sulfat-Lösung, $c(\text{CuSO}_4) = 0,3 \text{ mol/L}$

Vorbereitung: Um die Stromflussrichtung anhand der Drehrichtung des Rotors identifizieren zu können, muss der Messmotor vor dem Versuch an eine Spannungsquelle angeschlossen werden (max. 1 V). Die Drehrichtung und der „Elektroneneingang“ des Messmotors (Minuspole der Spannungsquelle) werden notiert.

Durchführung:

1. Zwei 23 cm lange Kupferkabel werden jeweils an beiden Enden 2 cm breit abisoliert. Anschließend wird je ein Ende der Kabel so halbkreisförmig umgebogen, dass es noch gerade in ein 16er-Reagenzglas passt (siehe Abb. 51, Bild 1). Die gebogenen Enden werden um 90° nach oben geknickt (Bild 2). Eine der Elektroden wird so umgebogen, dass der abisolierte Teil 1 cm über dem Reagenzglasboden hängt. Die andere Elektrode soll ca. 3,5 cm über der unteren hängen (Bild 3). Die obere Elektrode darf die Isolierung der unteren nicht berühren! Anschließend wird so viel Kupfer(II)-sulfat-Lösung in das Reagenzglas gefüllt, dass die obere Elektrode gerade in die Lösung taucht.

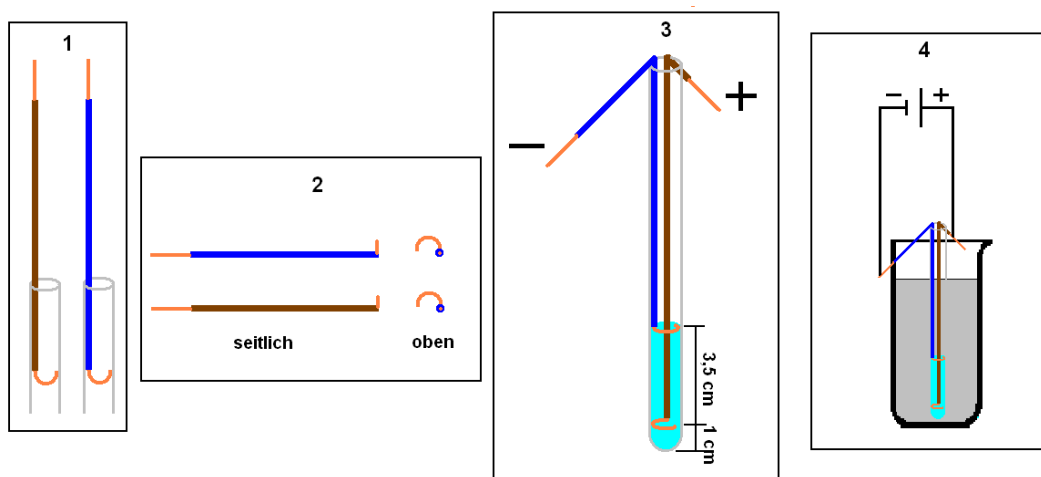


Abbildung 51: Aufbau Versuch 24

Die gesamte Konstruktion wird zur Kühlung in ein Becherglas mit Wasser gestellt und mit einem Gummi und einer Wäscheklammer am Becherglas befestigt. Die Elektroden werden wie in Bild 4 dargestellt mit der Spannungsquelle verbunden und die Spannung auf mindestens 20 V hoch geregelt. Nach wenigen Minuten wird das Reagenzglas vorsichtig aus dem Wasserbad gehoben und seine Temperatur mit der Hand befühlt. (Sollte sich die Temperatur aufgrund eines zu großen und/oder zu kalten Wasserbades nicht merklich erhöht haben, kann die Elektrolyse für kurze Zeit mit dem Reagenzglas in der Hand fortgesetzt werden. Anschließend wird es wieder in das Wasserbad gestellt. **Vorsicht!** Es ist unbedingt darauf zu achten, dass sich die relativ lockeren Anschlusskabel nicht berühren und so einen Kurzschluss hervorrufen.)

2. Wenn nach etwa 10 – 15 Minuten an der oberen Elektrode eine Gasentwicklung einsetzt, wird die Spannung herunter geregelt. Anschließend wird die Spannungsquelle durch einen Messmotor ausgetauscht und die Beobachtungen notiert. Ist das geschehen, kann zur genaueren Untersuchung der Messmotor durch ein Voltmeter ersetzt werden. Die Beobachtungen werden notiert.

Beobachtungen:

Zu 1. (Elektrolyse): Nach kurzer Zeit bilden sich rotbraune Metallbäume an der oberen Elektrode. An der unteren sind mit einer Lupe abwärts fallende Schlieren beobachtbar. Mit der Zeit werden die Metallbäume an der oberen Elektrode größer und reißen teilweise ab. Die Lösung um die obere Elektrode wird deutlich heller, um die untere deutlich dunkler blau. Nach etwa 10 - 15 Minuten ist die Lösung um die obere Elektrode farblos und eine Gasentwicklung setzt an den Metallbäumen ein. Die Lösung um die untere Elektrode ist dunkel blau geworden. Die Lösung zwischen den Elektroden hat ihre Farbe nicht verändert. Das Reagenzglas mit der Kupfer(II)-sulfat-Lösung wird während der Elektrolyse deutlich warm.

Zu 2. (Umkehrung): Nach Anschluss des Messmotors ist eine langsame Drehung des Rotors beobachtbar. Die Drehrichtung des Rotors lässt auf eine Umkehrung der Stromflussrichtung schließen. Bei Verwendung eines Voltmeters kann im mV-Messbereich eine Spannung von 30 – 100 mV abgelesen werden. Anhand der Anschlüsse des Voltmeters lässt sich eine Umkehrung der Stromflussrichtung in Bezug zur Elektrolyse feststellen.

Deutung:

Zu 1. (Wiederholung von Versuch 13): An der unteren Elektrode wird Kupfer zu Kupfer-Ionen oxidiert, die Konzentration an Kupfer-Ionen in der Lösung nimmt zu. An der gegenüberliegenden Elektrode werden Kupfer-Ionen aus der Lösung zu Kupfer reduziert, die Lösung verarmt an Kupfer-Ionen.

Elektrolyse:

obere Elektrode:	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	Reduktion	Katode
untere Elektrode:	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	Oxidation	Anode

Ein Teil der zugeführten elektrischen Energie muss zu Wärmeenergie¹³ umgewandelt worden sein.

Zu 2. (Umkehrung): Es ist eine Umkehrung unter Freisetzung von elektrischer Energie analog den vorherigen Versuchen möglich. Da ein Teil der zugeführten, elektrischen Energie in Wärmeenergie umgewandelt wurde, kann nur noch der Teil, welcher als Chemische Energie „gespeichert“ wurde, zurückgewandelt werden. Die Rückreaktionen können wie folgt formuliert werden.

Umkehrung:

obere Elektrode:	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	Oxidation	Anode
untere Elektrode:	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	Reduktion	Katode

Nach jedem Versuch sollten die obere und untere Elektrode getauscht werden, so halten sie länger.

Die Ursache für die deutliche Temperaturerhöhung der Lösung im Reagenzglas kann von den Schülern nur vermutet werden. Die Schüler wissen, dass Metalle sich erwärmen wenn sie von einem elektrischen Strom durchflossen werden. Dieser Effekt kann bildhaft durch die „Reibung“ der Elektronen an den starren Metallionen erklärt werden. Fachlich sagt man, dass das Metall den Elektronen einen elektrischen Widerstand entgegen setzt, durch den Elektrische Energie in Wärmeenergie umgewandelt wird. Analog zu diesem bekannten Modell aus der Physik kann den Schülern mit Hilfe der bekannten Animation zu Versuch 13 (siehe Abb.52) modellhaft verdeutlicht werden, dass auch in Elektrolytlösungen während der Ionenverschiebung die Ionen an den Wassermolekülen „reiben“, sich durch die dichte „Masse“ von Wassermolekülen eine Weg „bahnen“ müssen.¹⁴ Dabei wird die Bewegung der Ionen gebremst und Wärmeenergie frei. Wie groß der Anteil der elektrischen Energie ist, der während der Elektrolyse in Wärmeenergie umgewandelt wird, lässt sich erahnen, wenn die Elektrolyse im Reagenzglas ohne Wasserbad durchführt wird. Die Lösung kann je nach Stromstärke in kurzer Zeit sehr heiß werden, sogar sieden und

¹³ Nach JOB und RÜFFLER [Job 2011] ist Wärme das alltäglich fühlbare Erscheinungsbild der Entropie (S). Demnach ist Wärme keine Energieform im physikalischen Sinne, erst das Produkt aus Temperatur und Entropie (Wärme) ist eine Energieform. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, wählte der Autor dieser Arbeit den Begriff „Wärmeenergie“, wenn die Energieform gemeint ist.

¹⁴ Natürlich führen auch die Reaktionsentropien der Elektrodenreaktionen zur Temperaturänderung des Elektrolyten. Diese Temperaturänderung ist aber im Verhältnis zur Temperaturänderung durch den elektrischen Widerstand der Lösung (Joule'sche Wärme o. Reibungswärme o. Widerstandswärme) und unter Berücksichtigung der meist nur sehr kleinen, elektrolytisch umgesetzten Stoffmengen häufig zu vernachlässigen. Didaktisch reduziert wird auf die Rolle der Entropie in der Elektrochemie nur phänomenologisch im 17 Kapitel dieser Arbeit eingegangen. Speziell in Versuch 24 heben sich die Reaktionsentropien der Elektroden auf, sodass ausschließlich die Temperaturänderung durch die Reibungswärme beobachtet wird.

aus dem Reagenzglas spritzen. **Vorsicht!** Sehr deutlich wird diese Wärmeenergieabgabe auch bei stark belasteten Batterien, oder im Extremfall bei kurzgeschlossenen. **Vorsicht!**

Animation zu Versuch 13 verändert nach [Hittorf]; Bezugsquellen siehe Anhang

Die Animation zeigt modellhaft die Reaktionen an den Elektroden und die Ionenverschiebung im Elektrolyten während der Elektrolyse und im „Rückwärtsgang“ während der Umkehrung. Wie oben beschrieben, kann auch die „Reibung“ der Ionen an den Wassermolekülen thematisiert werden.

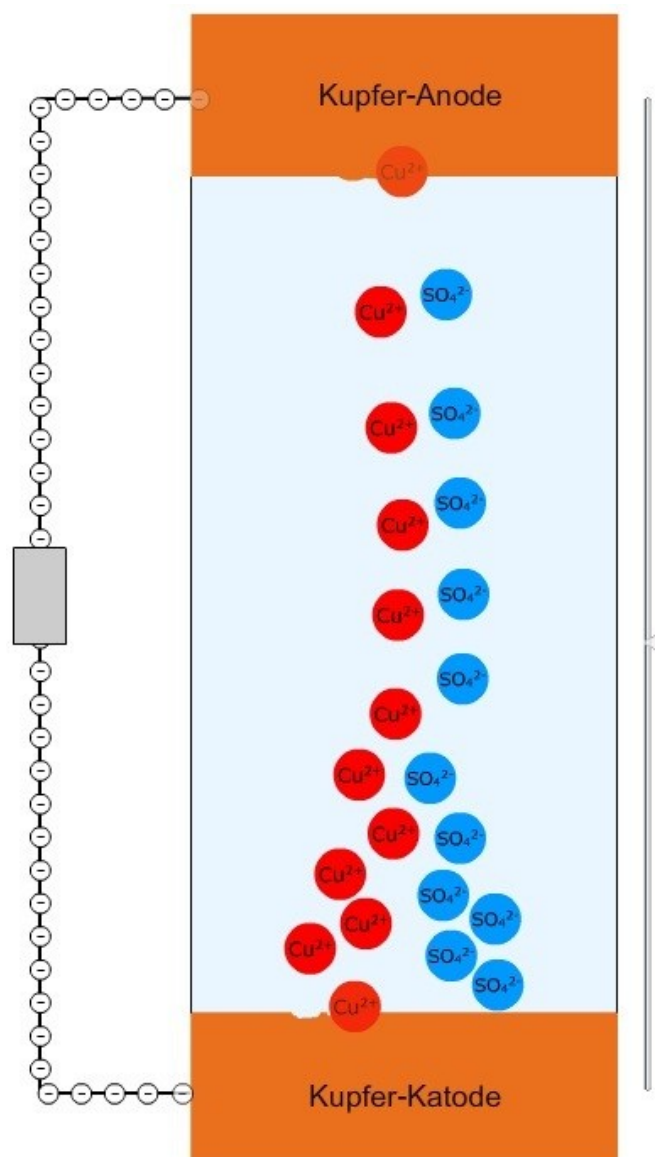


Abbildung 52: Standbild der Animation zu Versuch 13 während der Umkehrung einer Kupfer(II)-sulfat-Lösung an Kupfer

Anknüpfung möglich: An dieser Konzeptstelle könnte, angeregt durch genauere Betrachtungen der Umwandlung von elektrischer Energie in Wärmeenergie, die *elektrische Leitfähigkeit von Elektrolyten* tiefergehend thematisiert werden.

Zusammenfassung: Die Schüler verstehen nun, dass bei allen ihnen bekannten Elektrolysen auch Umkehrungen möglich sind. Dabei finden die umgekehrten Reaktionen der Elektrolyse statt und die Ionenverschiebung „läuft“ entgegengesetzt. Daraus folgt, dass auch die Elektrodenbezeichnungen mit Anode und Katode getauscht werden muss. Unabhängig davon, ob es sich um eine Elektrolyse oder deren Umkehrung handelt, wird bei der Umwandlung von elektrischer in Chemische Energie und umgekehrt immer auch Wärmeenergie frei.

Überleitung zu Kapitel 11: In den bisherigen Versuchen musste zur Nutzung von elektrischer Energie diese vorher durch eine Elektrolyse in chemischer Energie umgewandelt und „gespeichert“ werden. Das ist sehr umständlich. Daraus ergibt sich die Frage, ob es nicht möglich ist, die „Ausgangsstoffe“ für die Umkehrung direkt einzusetzen und sofort chemische in Elektrische Energie umzuwandeln. Ob das geht und was dabei zu beachten ist, wird im folgenden Kapitel untersucht.

Zur Verdeutlichung der Fragestellung kann den Schülern Versuch 21 demonstriert werden, falls er nicht schon zu Beginn des Bausteins durchgeführt wurde. In Versuch 21 wird eine Zink/Kupfer-Zelle durch Elektrolyse geschaffen und diese anschließend „entladen“. Da im folgenden Kapitel die bautechnischen Grundlagen der Galvani'schen Zellen an der Zink/Kupfer-Zelle erarbeitet werden, kann Versuch 21 eine schöne Überleitung zur nächsten Thematik liefern.

11. Grundaufbau der Galvani'schen Zelle

Im 11. Kapitel werden die „Umkehr“-Zellen weiterführend thematisiert und für sie der Begriff „Galvani'sche Zelle“ eingeführt. Die Schüler lernen wichtige, bautechnische Grundlagen der Galvani'schen Zelle kennen. Besonderes Augenmerk wird der Funktion und dem Aufbau der häufig notwendigen Elektrolytverbindung wie Diaphragma und Elektrolytbrücke gewidmet. Gerade die konträren Funktionen des Diaphragmas, das Trennen der Elektrolyte und die Durchlässigkeit für Elektrolyte, werden thematisiert, denn sie können nachweislich auf Schülerseite zu Missverständnissen führen (siehe [Burger 2000] und [Marohn 1999]). MAROHN empfiehlt auf Grundlage ihrer empirischen Untersuchung [Marohn 1999], im Chemieunterricht vollständig auf den Gebrauch von Diaphragmen und Elektrolytbrücken zu verzichten. Sie konnte zeigen, dass diese die Schüler-Fehlvorstellung vom *Elektronenfluss durch den Elektrolyten* deutlich fördern. Da aber aus Sicht des Autors nicht auf Elektrolytverbindungen verzichtet werden kann, soll den Schüler-Fehlvorstellungen dadurch entgegengewirkt werden, dass die schwerer verständlichen Sachverhalte ausführlich besprochen werden.

Um nun zu untersuchen, ob die Ausgangsstoffe für die Umkehrung der Elektrolysen nicht auch direkt eingesetzt werden können, bietet sich die bereits bekannte Umkehrreaktion von Versuch 21 an, in der Kupfer(II)-Ionen zu Kupfer reduziert und Zink zu Zink-Ionen oxidiert wird.

Analog zu Versuch 21 braucht man also eine Zink- und eine Kupfer-Elektrode (kann evtl. sogar eine Kohle-Elektrode sein), sowie Kupfer(II)-Ionen in der Lösung, die reduziert werden können. Ob das so tatsächlich funktioniert, soll im folgenden Versuch geprüft werden.

Versuch 25: Zink/Kupfer-Zelle ohne Trennwand

Geräte: 50-mL-Becherglas, 2 Kabel mit Klemmen, Leichtlaufelektromotor, Voltmeter

Chemikalien: Kupfer(II)-sulfat-Lösung, $c(\text{CuSO}_4) = 0,3 \text{ mol/L}$, Kupferblech, Zinkblech

Durchführung: Das Becherglas wird halb voll mit Kupfer(II)-sulfat-Lösung gefüllt. Das Kupfer- und das Zinkblech werden, ohne sich zu berühren, in die Lösung gestellt und mit Hilfe des Kabelmaterials zuerst mit einem Voltmeter und anschließend mit einem Elektromotor verbunden. Die Elektroden und der Elektromotor werden beobachtet. Um die Beobachtungen an den Blechen zu verstärken, können beide Elektroden direkt mit einem Kabel verbunden werden.

Beobachtungen: Schon kurze Zeit nach dem Eintauchen der Zinkelektrode in die Kupfer(II)-sulfat-Lösung überzieht sich diese mit einem schwarzen Niederschlag, welcher sich zunehmend kupferfarben färbt. Ebenso überzieht sich die Kupferelektrode. Das

Voltmeter zeigt anfangs eine Spannung von maximal 1,1 V, welche aber schnell fällt. Der Rotor des Elektromotors dreht sich. Die Drehrichtung lässt auf einen Stromfluss vom Zinkblech kommend schließen.

Deutung: Anhand ihrer Vorkenntnisse und mit Hilfe der Stromflussrichtung können die Schüler auf folgende Elektrodenreaktionen schließen.

Zinkelektrode:	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$	Oxidation	Anode
Kupferelektrode:	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	Reduktion	Katode
Gesamtreaktion:	$\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$	Redoxreaktion	

Der Niederschlag an der Zinkelektrode ist mit hoher Wahrscheinlichkeit Kupfer. Dieses kann nur durch eine direkte Redoxreaktion des Zinks mit den Kupfer(II)-Ionen entstanden sein. Die Elektronen werden in diesem Fall nicht über den äußeren Leiter und den Elektromotor ausgetauscht. Die folgende Abbildung zeigt die zwei „Elektronenwege“ in grün und rot.

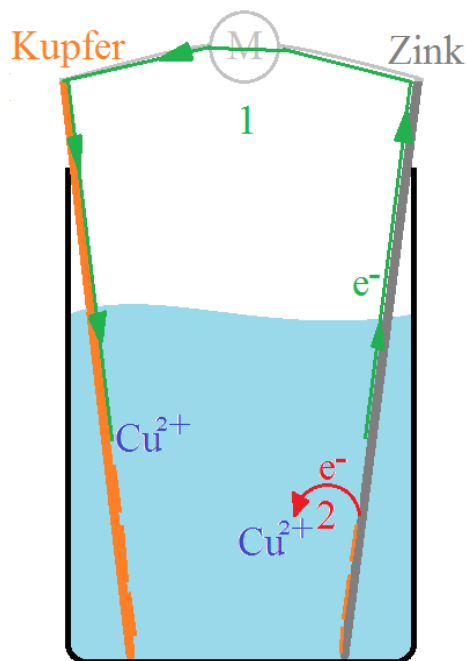


Abbildung 53: Deutung Versuch 25

Der 1. Elektronenweg (grün) führt über den äußeren Leiter und den Elektromotor, es findet die oben dargestellte Gesamtreaktion statt. Der 2. Elektronenweg (rot) kommt durch die gleiche Redoxreaktion zustande, die jedoch direkt am Zinkblech abläuft. Ein Teil der Elektronen wird also ungenutzt ausgetauscht. Der 2. Elektronenweg kommt einem „Kurzschluss“ der Elektronenleitung gleich.

Überleitung zu Versuch 26a: Ob der 2. Elektronenweg wirklich unabhängig vom Elektromotor und dem Kupferblech in der Lösung ist, kann in einem einfachen Versuch ohne Kupferelektrode verdeutlicht werden.

Versuch 26a: Die direkte Reaktion von Zink und Kupfer(II)-Ionen

(Wiederholung aus dem Thema Redoxreaktionen)

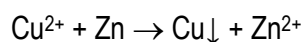
Geräte: 1 50-mL-Becherglas

Chemikalien: Kupfer(II)-sulfat-Lösung, $c(\text{CuSO}_4) = 0,3 \text{ mol/L}$, Zinkblech

Durchführung: Ein Becherglas wird halb voll mit Kupfer(II)-sulfat-Lösung gefüllt. Das gereinigte Zinkblech wird in die Lösung gestellt und beobachtet.

Beobachtungen: Schon kurze Zeit nach dem Eintauchen des Zinkblechs in die Kupfer(II)-sulfat-Lösung überzieht es sich mit einem schwarzen Niederschlag, der mit zunehmender Abscheidedauer kupferfarben wird.

Deutung: Das Zink muss mit den Kupfer(II)-Ionen der Lösung nach folgender Gleichung reagieren.



Die direkte Abscheidung von Metallen aus ihren Ionen-Lösungen nennt man *Zementation des Metalls* oder *Zementationsreaktion*.

Da das abgeschiedene Kupfer sehr dunkel ist, kann man die *Zementation des Kupfers* auch auf künstlerische Weise nutzen (siehe Versuch 26b).

Versuch 26b: Malen auf Zink

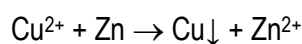
Geräte: 50-mL-Becherglas, dünner Pinsel, Scheuerschwamm

Chemikalien: Kupfer(II)-sulfat-Lösung $c(\text{CuSO}_4) = 0,3 \text{ mol/L}$, Zinkblech

Durchführung: Mit Hilfe eines mit Kupfer(II)-sulfat-Lösung getränkten Pinsels kann auf einem gereinigten Zinkblech gemalt und geschrieben werden.

Beobachtungen: Der Pinsel hinterlässt bei Berührung des Zink-Blechtes einen schwarzen Strich (siehe Abbildung 54).

Deutung: Das Zink reagiert mit den Kupfer(II)-Ionen der Lösung nach folgender Reaktion.



Das abgeschiedene Kupfer ist schwarz.

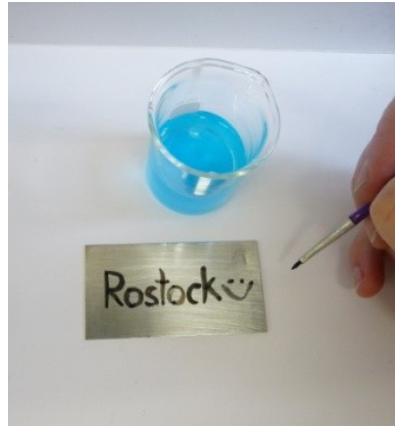


Abbildung 54: Durchführung Versuch 26b

Fachliche Hinweise: Das abgeschiedene Kupfer sieht schwarz aus, weil es bei dieser sehr schnellen Abscheidungen in Form feiner Kristalle abgeschieden wird. Die Kupferkristalle bilden eine mikro- bis nanorau Oberfläche, welche das Licht stark streut und dadurch dunkel erscheint. Ob Metalle eher flächig (metallisch glänzend) oder rau abgeschieden werden, hängt von vielen Faktoren ab, z.B. der Art des Metalls, der Geschwindigkeit der Abscheidung und der Zusammensetzung des Elektrolyten.

Zusammenfassung der Versuche 25 und 26: Die Antwort der zu Beginn des 11. Kapitels gestellten Frage, nach der Machbarkeit von Umkehr-Zellen direkt aus den Ausgangsstoffen muss also lauten:

Es ist möglich die Ausgangsstoffe einer Umkehr-Zelle direkt einzusetzen, um chemische in Elektrische Energie umzuwandeln. Es kann aber passieren, dass ein Teil der Ausgangsstoffe ungenutzt reagiert und damit die Effektivität der Zelle deutlich sinkt.

Überleitung zu Versuch 27: Im Unterrichtsgespräch kann mit den Schülern eine Strategie entwickelt werden, mit der verhindert werden soll, dass Ausgangsstoffe ungenutzt reagieren. Diese könnte wie folgt aussehen:

- a) Der Kontakt der Zinkelektrode zu den Kupfer(II)-Ionen muss verhindert werden, aber dennoch müssen
- b) beide Elektroden durch einen Elektrolyten verbunden sein, um die notwendige Ionenverschiebung zu ermöglichen.

Nun können die Schüler mögliche Verbesserungen der Zelle „erfinden“, um die Direktreaktion zu verhindern. Gegebenenfalls können die Schüler ihre Ideen in einem Wettbewerb praktisch testen und beurteilen. Sollten Schüler die Forderung b), trotz der ausführlich thematisierten Ionenverschiebung, nicht für notwendig halten (Fehlvorstellung

MAROHN), so kann sie mit Hilfe zweier Halbzellen ohne Elektrolytverbindung und einem Elektromotor leicht demonstriert werden.

Finden die Schüler keine Lösungswege, so könnte folgende Idee einen Denkanstoß geben: Die Schüler kennen schon mindestens einen Elektrolyten, mit dem die Zinkelektrode nicht reagiert, der also den Kurzschluss-Elektronenweg verhindert und dennoch eine Ionenverschiebung zulässt, z.B. die Natriumsulfat-Lösung. Da die Kupferelektrode in eine Kupfer(II)-Ionen-Lösung tauchen muss, bleibt dann aber noch folgende Fragestellung offen:

Wie kann man zwei Elektrolyte Kupfer(II)-sulfat und Natriumsulfat voneinander trennen und dennoch eine Ionenverschiebung zwischen den Elektrolyten zulassen? Diese Frage könnten die Schüler experimentell beantworten, indem sie einfach verschiedene Materialien testen. Vorgaben des Lehrers könnten Materialien wie Pappe, Folien u. s. w. sein (siehe Versuch 27a). Die Folie könnte z.B. mit einer Nadel perforiert werden.

Versuch 27a: Zink/Kupfer-Zelle mit Trennwand

Geräte: 50-mL-Becherglas, 2 Kabel mit Klemmen, Leichtlaufelektromotor, Pappe, Schere, evtl. grobes Schleifpapier

Chemikalien: Kupfer(II)-sulfat-Lösung $c(\text{CuSO}_4) = 0,3 \text{ mol/L}$, Natriumsulfat-Lösung $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ mol/L}$, Kupferblech, Zinkblech

Durchführung: Aus einem Stück Pappe wird mit einer Schere ein Streifen ausgeschnitten, der genau hochkant, mittig in das 50-mL-Becherglas passt und dieses in zwei Räume teilt. Damit sich die Unterkante des Pappe-Streifens dem unebenen Boden des Reagenzglases besser anpasst, kann die entsprechende Kante mit grobem Schleifpapier zerfasert werden. Ist das zweigeteilte Becherglas fertig, werden gleichzeitig beide Hälften halb hoch gefüllt, eine mit Natriumsulfat-Lösung und die andere gleich hoch mit Kupfer(II)-sulfat-Lösung. In die Natriumsulfat-Lösung wird das Zinkblech und in die Kupfer(II)-sulfat-Lösung das Kupferblech gestellt. Beide Bleche werden mit Hilfe des Kabelmaterials mit einem Elektromotor verbunden. Die Elektroden und der Elektromotor werden beobachtet. Um die Veränderungen an den Blechen besser sehen zu können, kann man beide Elektroden direkt mit einem Kabel verbinden.

Beobachtungen: Die Zinkelektrode bleibt metallisch glänzend und überzieht sich nicht mit einem Niederschlag. Der Rotor des Elektromotors dreht sich.

Deutung: Die direkte Redoxreaktion zwischen Zink und Kupfer(II)-Ionen wird durch die Natriumsulfat-Lösung und die Papp-Trennwand wirksam verhindert. Die Papp-Trennwand trennt die Elektrolyte nicht vollständig. Sie ist etwas durchlässig und ermöglicht so die Ionenverschiebung.

Eine weitere Variante der Elektrolytverbindung zeigt Versuch 27b.

Versuch 27b: Zink/Kupfer-Zelle mit Papier-Brücke

Geräte: 2 50-mL-Bechergläser, 2 Kabel mit Klemmen, Voltmeter oder Messmotor (siehe Anhang), Filterpapier, Schere

Chemikalien: Kupfer(II)-sulfat-Lösung, $c(\text{CuSO}_4) = 0,3 \text{ mol/L}$, Natriumsulfat-Lösung $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ mol/L}$, Kupferblech, Zinkblech

Durchführung: Zwei Bechergläser werden jeweils halb voll mit Kupfer(II)-sulfat-Lösung und Natriumsulfat-Lösung gefüllt. Das Kupferblech wird in das Becherglas mit der Kupfer(II)-sulfat-Lösung und das Zinkblech in die Natriumsulfat-Lösung gestellt. Beide Bechergläser werden dicht nebeneinander gestellt und die Bleche mit Hilfe des Kabelmaterials mit dem Voltmeter (ggf. dem Messmotor) verbunden. Anschließend wird ein etwa 10 cm langer, trockener Filterpapierstreifen mit je einem Ende in die beiden Bechergläser gehängt. Das Filterpapier und das Voltmeter (ggf. der Messmotor) werden beobachtet.

Beobachtungen: Nach dem Eintauchen des Filterpapierstreifens in die Elektrolytlösungen steigen in ihm aufgrund des Kapillar-Effektes die Elektrolyte hoch und einander entgegen. Im Moment der Berührung beider Elektrolyte zeigt das Voltmeter einen Messwert von ca. 1,1 V an, ggf. läuft der Messmotor an.

Praktischer Hinweis: Diese Art der Elektrolytverbindung hat durch die kleine Kontaktfläche der Elektrolyte und ihre Länge eine sehr geringe, elektrolytische Leitfähigkeit. Aus diesem Grund sind nur Stromstärken von maximal 1 mA zu erwarten, welche für herkömmliche Leichtlaufelektromotoren nicht ausreichen.

Die Schüler erkennen, wie es auf einfache Art möglich ist, zwei Elektrolyte zu trennen und dennoch eine Ionenverschiebung zuzulassen. Sie formulieren folgendes Grundprinzip:

Grundprinzip der Elektrolytverbindung

Die Elektrolyte dürfen nicht vollständig getrennt werden. Es muss genügend Durchlässigkeit für die Ionenverschiebung vorhanden sein und genügend Trennung, dass sich die Elektrolyte nicht zeitnah vermischen. Das bedeutet in kurzen Worten: Elektrolyte trennen, aber nicht vollständig!

Es ist also immer ein Kompromiss zwischen den Maßen an Ionenverschiebung und Durchmischung der Elektrolyte notwendig. Das bedeutet auch, dass es immer eine Frage der Zeit ist, bis die Elektrolyte vollständig vermischt sind, denn sie dürfen nicht 100%ig getrennt werden.

Die grundlegenden Eigenschaften der für diese Aufgabe geeigneten Elektrolytverbindungen können daraus im Unterrichtsgespräch abgeleitet werden.

Die Trennwand, auch Diaphragma (griech.) genannt, muss:

- a) fest sein (unlöslich im Elektrolyten) und
- b) kleine Löcher oder Poren haben oder saugfähig sein.

Es kommen demzufolge Materialien wie Pappe, Papier, Stoff, Ton usw. in Frage.

Überleitung zu Versuch 27c: Den Schülern kann eine weitere Möglichkeit der Elektrolytverbindung gezeigt werden, indem man zwei Elektrolyte mit einem dritten Elektrolyten verbindet. Dieser kann in ein geeignetes Glasrohr gegossen oder auf einem saugfähigen Material zu einer „Brücke“ geformt werden. Diese Art der Elektrolytverbindung ist in Elektrochemie am weitesten verbreitet, weil sie einfach ist und messtechnische Vorteile mit sich bringt.¹⁵

Versuch 27c: Zink/Kupfer-Zelle mit Elektrolyt-Brücke

Geräte: 2 50-mL-Bechergläser, 2 Kabel mit Klemmen, Voltmeter oder Messmotor (siehe Anhang), Filterpapier, Schere, Petrischale, Lineal

Chemikalien: Kupfer(II)-sulfat-Lösung, $c(\text{CuSO}_4) = 0,3 \text{ mol/L}$, Natriumsulfat-Lösung, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ mol/L}$, Natriumchlorid-Lösung, $c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mol/L}$, Kupferblech, Zinkblech

Durchführung: (wie Versuch 27b) Die Bechergläser werden jeweils halb voll mit Kupfer(II)-sulfat-Lösung und Natriumsulfat-Lösung gefüllt. Das Kupferblech wird in das Becherglas mit der Kupfer(II)-sulfat-Lösung und das Zinkblech in die Natriumsulfat-Lösung gestellt. Beide Bechergläser werden dicht nebeneinander gestellt und die Bleche mit Hilfe des Kabelmaterials mit dem Voltmeter (ggf. dem Messmotor) verbunden. Anschließend wird ein etwa 10 cm langer, 2 cm breiter, trockener Filterpapierstreifen mit je einem Ende in die Bechergläser gehängt. Direkt nach dem Eintauchen des Filterpapiers wird das Voltmeter (ggf. der Messmotor) beobachtet. Bevor beide Elektrolyte zu hoch gestiegen sind, wird auf die Mitte des trockenen Filterpapierstreifens tropfenweise Natriumchlorid-Lösung gegeben, bis diese beidseitig die Elektrolyte berührt. Das Voltmeter (ggf. der Messmotor) wird beim Berühren der Elektrolyte beobachtet.

Beobachtungen: Im Moment des Eintauchens beider, trockener Filterpapierenden in die Elektrolyte zeigt das Voltmeter keinen Messwert an. Erst mit der Berührung der Elektrolyte durch die Natriumchlorid-Lösung zeigt es ca. 1,1 V an, ggf. läuft der Messmotor an.

Deutung: Ein Zwischen- oder Brückenelektrolyt gewährleistet eine Ionenverschiebung zwischen zwei Elektrolyten.

¹⁵ Durch geeignete Wahl des Brückenelektrolyten (z.B. KCl oder KNO_3) lassen sich immer vorhandene, messstörende Diffusionspotentiale deutlich verkleinern!

Die analoge Funktion einer mit Natriumchlorid-Lösung gefüllten Glasbrücke sollte den Schülern direkt im Anschluss im Lehrerdemonstrationsexperiment gezeigt werden.

Praktische Hinweise: Diese Art der Elektrolytverbindung hat durch ihre Länge, den geringen Querschnitt und den mäßig leitfähigen Elektrolyten Natriumchlorid eine sehr geringe Leitfähigkeit. Aus diesem Grund sind nur Stromstärken von maximal 1 mA zu erwarten, welche für herkömmliche Leichtlaufelektromotoren nicht ausreichen.

Statt Natriumchlorid-Lösung können für diesen Versuch natürlich auch andere Elektrolyte, wie Kaliumchlorid, -nitrat, -bromid usw. verwendet werden. In der quantitativen Elektrochemie verwendet man konzentrierte Elektrolyte, in denen die Anionen und Kationen ähnliche Ionenleitfähigkeiten/Ionenbeweglichkeiten haben, um dem Voraussdiffundieren einer Ionenart und dem dadurch auftretenden Diffusionspotential weitest gehend entgegenzuwirken.

Mit den beiden Elektrolytverbindungen:

- a) Direktverbindung zweier Elektrolyte durch ein schwerdurchlässiges, poröses (saugfähiges) Material (Diaphragma) und
- b) der Verbindung durch einen Zwischenelektrolyten

haben die Schüler die beiden häufigsten Verbindungsprinzipien kennengelernt, um Elektrolyte soweit zu trennen, dass keine zeitnahe Durchmischung stattfindet, aber die Ionenverschiebung dennoch möglich ist. Die Abbildung 55 zeigt bautechnische Variationen dieser beiden Verbindungsprinzipien. Die Gemeinsamkeiten all dieser Zellen könnten im Unterrichtsgespräch „herauskristallisiert“ und diskutiert werden, um daraus mit Unterstützung der Lehrkraft den Grundaufbau der Umkehr-Zellen abzuleiten:

- Alle Zellen bestehen aus zwei halben Zellen, sogenannten **Halbzellen**, bestehend aus einem Elektrolyt und einer hineinragenden Elektrode.
- Beide Halbzellen sind doppelt miteinander verbunden.
 - Die Halbzellen-Elektrolyte sind durch eine Elektrolytverbindung (Diaphragma oder Zwischenelektrolyt) für die Ionenverschiebung und
 - die Halbzellen-Elektroden durch einen metallischen Leiter verbunden.

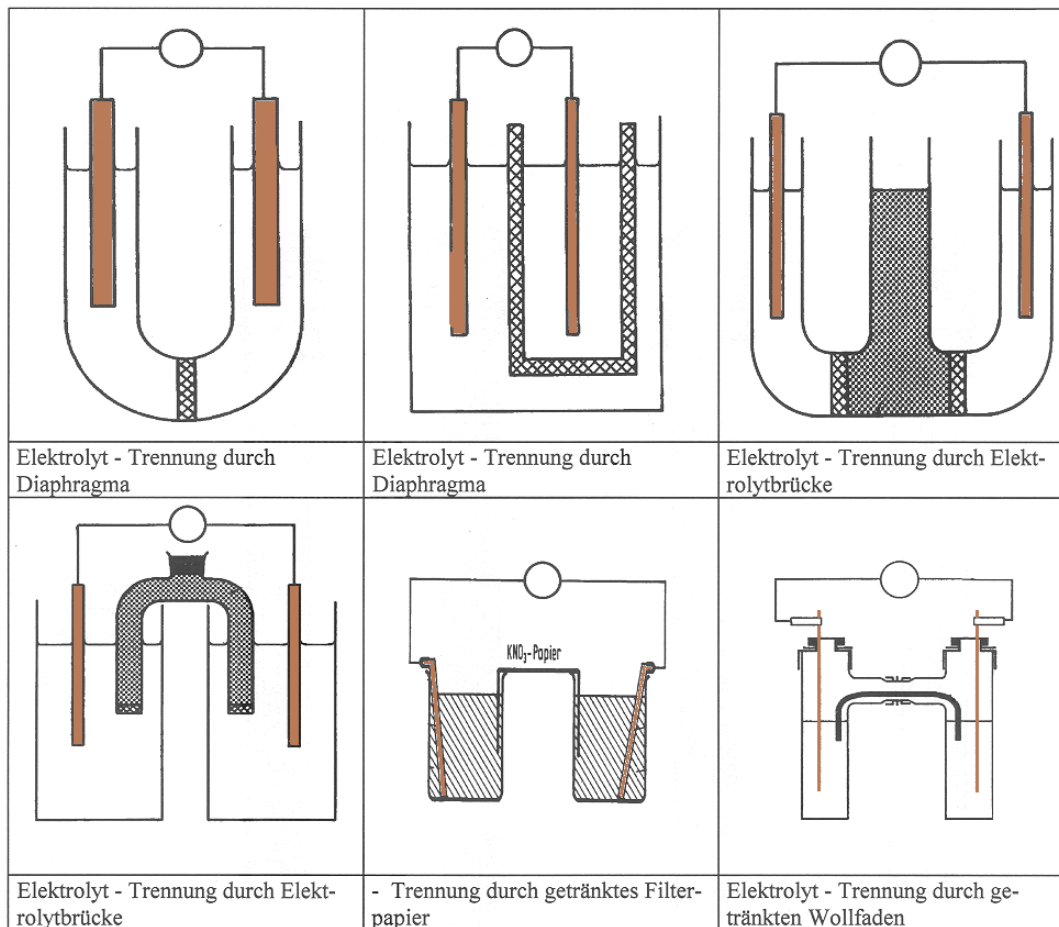


Abbildung 55: Elektrolytverbindungen (verändert nach [Kappenberg 2002])

Namensgebung der Galvani'schen Zelle

Nur durch die beschriebene Konstruktion ist die Umwandlung von chemischer in Elektrische Energie möglich. Zu Ehren des frühen Elektrochemikers LUIGI GALVANI (1737 - 1798), welcher viel zum Verständnis dieser Prozesse beigetragen hat, nennt man heute diese Umkehr-Zellen, die aus zwei Halbzellen bestehen, **Galvani'sche Zellen**.

Definition der Galvani'schen Zelle

Eine Galvani'sche Zelle ist die Verbindung zweier stofflich unterschiedlicher¹⁶ Halbzellen durch einen Elektrolyten und einen metallischen Leiter zur Umwandlung chemischer in Elektrische Energie.

Den Schülern sollte verständlich sein, dass eine Galvani'sche Zelle rein äußerlich auch als Spannungsquelle betrachtet werden kann. Nur Spannungsquellen haben definitionsgemäß

¹⁶ *Stofflich unterschiedlich* bezieht sich auf das Elektrodenmaterial, den Elektrolyten, die Konzentration und das Gas an einer Inertelektrode.

Pole (siehe 1. Konzeptbaustein S. 6). Am Pluspol werden Elektronen in die Spannungsquelle „hineingezogen“. Am Minuspol werden Elektronen aus der Spannungsquelle „herausgedrückt“. In Kombination mit den an den Elektroden ablaufenden Reaktionen ergibt sich folgende Übersicht für Galvani'sche Zellen.

	Reaktion	Pol (als Spannungsquelle)	Bezeichnung
Elektrode	O xidation	M inuspol	A node
Elektrode	Reduktion	Pluspol	Katode

Tabelle 4: Übersicht der Elektrodenbezeichnungen

Als „Eselsbrücke“ können sich die Schüler **OMA** merken, Oxidation-Minuspol-Anode.¹⁷

Um Verwirrungen vorzubeugen sollte mit den Schülern vereinbart werden, dass die Bezeichnungen der Elektroden der Betrachtungsebene anzupassen sind. Ist von der Chemie der Galvani'schen Zelle die Rede, sollten die Begriffe An- und Katode verwendet werden. Liegt der Fokus auf der elektrotechnischen Verwendung Galvani'scher Zellen, dann können die Begriffe Plus- und Minuspol benutzt werden.¹⁸

Überleitung zu Kapitel 12: Da nun die Grundlagen der Funktion und des Aufbaus Galvani'scher Zellen verstanden sind, können diese nun in einem möglichst kreativen Workshop zum selberbauen Galvani'sche Zellen aus Alltagsmaterialien, vertieft werden.

¹⁷ Die Eselsbrücke ist allgemein bekannt und nicht vom Autor dieser Arbeit.

¹⁸ Dadurch, dass im Gegensatz zur Elektrolyse nur bei den Galvani'schen Zellen Anode und Katode mit Polen bezeichnet werden dürfen, werden Schwierigkeiten bei der Begriffszuordnung von vorn herein verringert.

12. Selbstbau-Zellen mit möglichst hoher Spannung

Im folgenden Kapitel werden die erworbenen Kenntnisse im Sinne einer Vertiefung und Festigung zum Bau Galvani'scher Zellen genutzt. Das Ziel ist es, die vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten von Elektrodenmaterialien und Elektrolyten zu erkennen und diese unter Beachtung des prinzipiellen Aufbaus Galvani'scher Zellen praktisch umzusetzen.

Die Schüler wissen bereits, dass es Stoffe gibt, die sich eher reduzieren und andere, die sich eher oxidieren lassen. Aufgabe ist es, eine Halbzellen-Kombination mit möglichst hoher Spannung zu finden. Dabei sollen aber noch keine Metall-Metallionen-Halbzellen aufgebaut werden. Die ablaufenden Reaktionen sind diesmal unwichtig. Es soll die Halbzelle als Ganzes betrachtet werden.

Bei der anschließenden Bewertung der gebauten Zellen z.B. in einem Unterrichtsgespräch, sollen die Schüler das prinzipielle Problem erkennen, dass es unmöglich ist, verschiedene Halbzellen ohne eine vereinbarte Bezugshalbzelle zu bewerten. Nach der Wahl einer geeigneten, beliebigen Bezugshalbzelle erstellen die Schüler eine einfache, halbquantitative Spannungsreihe aus ihren untersuchten Materialien. Die Grundidee der elektrochemischen Spannungsreihe soll den Schülern auf diese Weise problemorientiert verständlich werden.

Die nachfolgenden Versuche unterliegen keiner Chronologie. Sie sollen in loser Reihenfolge Anregungen zum freien Basteln der Schüler geben.

Versuch 28: „Alltagsmetalle“ untersuchen (verändert nach [Felber 1999])

Geräte: für jede zu untersuchende Halbzelle 1 50-mL-Becherglas, Kabelmaterial mit Klemmen, Voltmeter, Messmotor (siehe Anhang) alternativ Leichtlaufелеktromotor

Chemikalien: Natriumchlorid- oder Kaliumchlorid-Lösung $c(\text{Cl}^-) \approx 1 \text{ mol/L}$, diverse Metallgegenstände aus dem Alltag z.B.: Teelich-Hülle (Aluminium), verchromter Kleiderhaken, Stahl-Blumenbindendraht, Schlüssel, Messing-Flaschen-Schraubverschluss, verzinkte Büroklammer, Nickel-Spatel, Kupfer-Blech, Stahlnagel, Magnesium-Anspitzer, Stahl-Löffel, u. v. a. m.

Durchführung: Für jede zu untersuchender Halbzelle wird ein Becherglas zu ca. 2/3 mit Natriumchlorid-Lösung gefüllt. Das jeweilige Metall wird über eine Klemme mit einem Kabel verbunden und in die Lösung getaucht, dabei muss die Klemme außerhalb der Lösung verbleiben. Nun schließt man zwei der Halbzellen mit Hilfe der Kabel an ein Voltmeter an und verbindet die beiden Halbzellen untereinander mit einem Natriumchlorid-Lösung-getränkten Filterpapier. Anschließend ersetzt man das Voltmeter durch einen Messmotor. Analog verfährt man mit den weiteren Halbzellen, die beliebig kombiniert werden können/sollen. Die Spannung, die Stromflussrichtung und die qualitative Rotorgeschwindigkeit werden notiert.

Beobachtungen: Bei allen Metallkombinationen ist eine Spannung messbar. Bei einigen dreht auch der Rotor des Elektromotors. (Der Messmotor dreht bei jeder Kombination unterschiedlich stark.)

Die Zusammenstellung einiger beispielhafter Messwerte könnte wie folgt aussehen:

e ⁻ -abgebende Halbzelle	e ⁻ -aufnehmende Halbzelle	Spannung / V	Rotordrehung
Teelicht-Hülle/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$	Kupfer-Blech/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$	0,51	schnell
verzinkte Büroklammer/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$	verchromter Haken/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$	0,62	schnell
Magnesium-Anspitzer/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$	Schlüssel/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$	1,35	sehr schnell
Stahl-Draht/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$	Nickel-Spatel/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$	0,08	-
Messing-Verschluss/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$	Kupfer-Blech/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$	0,04	-
Stahl-Nagel/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$	Kupfer-Blech/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$	0,23	-
Kupfer-Blech/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$	Stahl-Löffel/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$	0,20	-

Tabelle 5: Messwerte Versuch 28

Deutung: Es gibt Halbzellen, die eher Elektronen abgeben und andere, die Elektronen aufnehmen. In den abgebenden muss eine Oxidation und in den aufnehmenden Halbzellen eine Reduktion ablaufen.¹⁹ Je nach Halbzellenkombinationen laufen verschiedene Redoxreaktionen ab, welche unterschiedlich viel Chemische Energie als Elektrische Energie freisetzen. Je mehr freiwerdende Chemische Energie dabei auf die auszutauschenden Elektronen übertragen wird, desto höher ist die messbare Spannung. Aus den sehr unterschiedlichen gemessenen Spannungen kann geschlussfolgert werden, dass die verschiedenen Natriumchlorid-Halbzellen sehr verschieden gut oxidier- oder reduzierbar sind.

Didaktische Anmerkungen: Dieser Versuch ist bewusst sehr einfach gehalten. Alle Halbzellen haben den gleichen Elektrolyten. Grundsätzlich könnten die Metalle auch paarweise in ein Becherglas mit Natriumchlorid-Lösung gehalten werden. Da aber im vorherigen Kapitel gerade die grundlegenden Prinzipien des Aufbaus Galvani'scher Zellen erarbeitet wurden, sollten diese hier angewendet und immer zwei Halbzellen miteinander über eine Elektrolytbrücke verbunden werden.

¹⁹ Welche Reaktionen das im Einzelnen sind soll nicht geklärt werden. In der Reduktionshalbzelle wird entweder Luftsauerstoff zu Hydroxid-Ionen, Wasser zu Wasserstoff oder Metalloxide zum Metall reduziert.

Auf der Suche nach der Halbzellen-Kombination mit der höchsten Spannung stellt sich die Frage, welche Halbzelle am besten oxidier- und welche am leichtesten reduzierbar ist. Ist die Magnesium-Halbzelle die am besten oxidierbare oder eher die Teelicht-Halbzelle? Die Lösung dieses Problems könnte im Unterrichtsgespräch mit den Schülern diskutiert werden. Die Fragen könnte sofort beantwortet werden, wenn man die Oxidations- oder Reduktionsfähigkeit einer einzelnen Halbzelle (absolut) messen und dieser Fähigkeit einen Zahlenwert zuordnen könnte. Dies ist aber prinzipiell nicht möglich.

Eine andere sehr einfache Möglichkeit einzelne Halbzellen zu bewerten haben die Schüler bereits mehrfach durchgeführt. Man vergleicht einfach verschiedene Halbzellen mit einer konstanten Halbzelle und misst die dabei freiwerdende Chemische Energie indirekt als Spannung an einem Voltmeter. Dadurch lassen sich dann die Redoxfähigkeiten aller Halbzellen in Bezug zu einer bestimmten Halbzelle vergleichen.

Die beschriebene Vorgehensweise lässt sich leicht an vielen Analogien verdeutlichen. So kann evtl. folgendes Tauzieh-Szenario das Verständnis der Schüler erleichtern:

Ein Sportlehrer möchte für einen Tauzieh-Wettkampf mit einer anderen Schule eine Mannschaft zusammenstellen. Dazu sucht er die 5 stärksten Schüler seiner Klasse. Es stehen ihm aber weder Kraftmesser noch Gewichte zur Verfügung, um die Kraft der Schüler zu beurteilen. Was kann der Sportlehrer tun? (Frage an die Klasse)

mögliche Lösung: Er kann einen Schüler nach dem anderen gegen sich selbst tauziehen lassen und so die Kraft seiner Schüler vergleichen. Statt sich selbst könnte der Sportlehrer auch Bastian (oder irgendeinen seiner Schüler) wählen, der gegen jeden anderen Schüler tauzieht. Bei jedem Wettkampf befragt der Sportlehrer dann Bastian zur Kraft des jeweils anderen. Der Sportlehrer bekommt so eine (relative) Rangfolge aller Schüler zueinander, egal ob sie gegen ihn oder Bastian angetreten sind.

Das Prinzip ist bei beiden Varianten das gleiche: Der Vergleich vieler Einzelner mit einer Konstanten führt zu einer relativen Bewertung/Reihenfolge.

Ist die Idee verstanden, sollte sich die Lerngruppe für eine Halbzelle entscheiden, gegen die sie alle anderen, vorhandenen Halbzellen vermessen, um ein Ranking aufzustellen. Exemplarisch wird dies im Folgenden mit der Stahlnagel/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ -Halbzelle als Bezugshalbzelle dargestellt:

e ⁻ -abgebende Halbzelle	e ⁻ -aufnehmende Halbzelle	Spannung / V	Rotordrehung
Magnesium-Anspitzer/NaCl _(aq)	Stahl-Nagel/NaCl _(aq)	1,15	sehr schnell
verzinkte Büroklammer/NaCl _(aq)	Stahl-Nagel/NaCl _(aq)	0,50	langsam
Teelicht-Hülle/NaCl _(aq)	Stahl-Nagel/NaCl _(aq)	0,28	-
Stahl-Nagel/NaCl _(aq)	Stahl-Nagel/NaCl _(aq)	0,00	-
Stahl-Nagel/NaCl _(aq)	Stahl-Draht/NaCl _(aq)	0,09	-
Stahl-Nagel/NaCl _(aq)	verchromter Haken/NaCl _(aq)	0,14	-
Stahl-Nagel/NaCl _(aq)	Nickel-Spatel/NaCl _(aq)	0,19	-
Stahl-Nagel/NaCl _(aq)	Schlüssel/NaCl _(aq)	0,20	-
Stahl-Nagel/NaCl _(aq)	Messing-Verschluss/NaCl _(aq)	0,21	-
Stahl-Nagel/NaCl _(aq)	Kupfer-Blech/NaCl _(aq)	0,25	-
Stahl-Nagel/NaCl _(aq)	Stahl-Löffel/NaCl _(aq)	0,55	langsam

Tabelle 6: Messwerte gegen Stahlnagel-Halbzelle²⁰

Anhand der Tabelle 6 können die Schüler die Galvani'sche Zelle mit der größten frei werdenden, chemischen Energiemenge (größter Spannung) aufbauen. Es hat sich gezeigt, dass tatsächlich die Anspitzer/NaCl_(aq)-Halbzelle am besten zu oxidieren ist. Dass gerade die Stahl-Löffel/NaCl_(aq)-Halbzelle in dieser Untersuchung am leichtesten Elektronen aufnimmt, könnte überraschen. Um die Sinnhaftigkeit der erstellten Tabelle zu unterstreichen, sollte zum Abschluss der Untersuchung die entsprechend beste Zelle gebaut werden. In diesem Fall zeigt die Anspitzer/Löffel-Zelle tatsächlich Spannungen zwischen 1,6 und 1,7 V.

Eine andere Untersuchung mit den gleichen Zielen wie die vorherige, in der jedoch eher die Halbzellen-Elektrolyte im Vordergrund stehen, zeigt der folgende Versuch. Die Verwendung von Früchten demonstriert dabei sehr lebensnah die Grundvoraussetzung einer Galvani'schen Zelle (Kapitel 11): *Eine Galvani'sche Zelle ist die Verbindung zweier stofflich unterschiedlicher Halbzellen* ... Da die Früchte alle unterschiedlich schmecken, wird der stoffliche Unterschied, sowohl in der Art der Inhaltsstoffe als auch deren Konzentrationen, den Schülern besonders deutlich. Der folgende Versuch 29 beschreibt die Vorgehensweise.

²⁰ Je nach verwendeten Alltagsgegenständen können die Messwerte extrem schwanken und völlig andere Reihenfolgen ergeben.

Versuch 29: Die Frucht-Reihe

Geräte: Kabelmaterial mit Klemmen, Voltmeter, Messmotor (siehe Anhang), mehrere Graphitelektroden (z.B. Bleistiftminen HB), Stahlscheuerschwamm oder Eisenwolle, Küchenmesser mit Unterlage

Chemikalien: Diverse Früchte (z.B. Apfel, Birne, Kiwi, Avocado, Aubergine, Kohlrabi, Melone, Zitrone, Papaya...)

Durchführung: Die Früchte werden halbiert und mit Elektroden versehen. Die Elektroden sollten vor dem Gebrauch mit Stahlwolle gereinigt werden. Speziell Bleistiftminen können durch ihre Herstellung mit Öl überzogen sein, welches vorher entfernt werden muss.

Zwei verschiedene „Halbfrüchte“ können wie dargestellt (siehe Abb. 56) an den Schnittstellen in Kontakt gebracht werden. Die Elektroden werden mit dem Messmotor und anschließend dem Voltmeter verbunden.

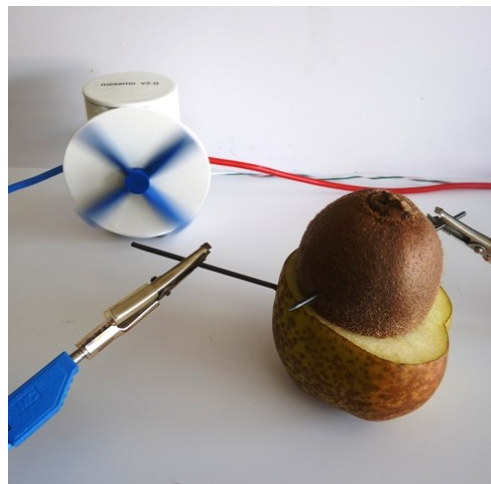


Abbildung 56: Aufbau Versuch 29 mit Kiwi und Birne (unten) und einem Messmotor

Beobachtungen: Je nach Fruchtkombination dreht der Rotor des Messmotors verschieden schnell. Auch die messbaren Spannungen können je nach Kombination zwischen wenigen mV und einigen 100 mV betragen.

Deutung: Durch den Messmotor und die messbare Spannung ist eindeutig festzustellen, dass bei der Kombination verschiedener Frucht-Halbzellen Redoxreaktionen ablaufen müssen, deren freiwerdende Chemische Energie in elektrische umgewandelt wird. Die dabei im Einzelnen ablaufenden Oxidations- und Reduktionsreaktionen sollen an dieser Stelle nicht weiter von Interesse sein.

Praktische Hinweise: Je nach Charge der Früchte können die messbaren Spannungen deutlich schwanken. Die im Einzelnen ablaufenden Redoxreaktionen können theoretisch sehr zahlreich sein. Es könnten z.B. funktionelle Gruppen organischer Inhaltstoffe ebenso wie anorganische Elektrolyte oxidiert bzw. reduziert werden. Auch der Umsatz des an den Graphitelektroden vorhandenen Luftsauerstoffs könnte bei verschiedenen pH-Werten zu

deutlich messbaren Spannungen führen. Die Aufklärung der genauen Redoxreaktionen ist nicht notwendig und könnte sich in der Schule als schwierig erweisen. Die Möglichkeit der Umsetzung organische Stoffe in Galvani'schen Zellen bietet aber eine gute Anknüpfungsmöglichkeiten zu modernen Energiekonzepten wie z.B. den Alkohol- und Zucker-Brennstoffzellen (siehe Versuch 36).

Bei der Untersuchung der Frucht-Halbzellen können teilweise moderate Spannungen von mehreren 100 mV gemessen werden. Die dabei auftretenden Stromstärken liegen jedoch weit im Mikroampere-Bereich, sodass der Betrieb herkömmlicher Leichtlaufelektromotoren nicht möglich ist.

Will man die einzelnen Frucht-Halbzellen bezüglich ihrer Oxidations- oder Reduktionsfähigkeit bewerten, um z.B. eine „Bio-Galvani'sche“ Zelle möglichst hoher Spannung aufzubauen, ergibt sich die zu Versuch 28 analoge Problemstellung. Wie in Versuch 28 muss eine geeignete Bezugs-Halbzelle vereinbart werden. Durch entsprechende Messungen gegen z.B. die Kiwi-Halbzelle kann folgende einfache „Frucht-Spannungsreihe“ erhalten werden. (Die folgende Übersicht kann natürlich auch tabellarisch dargestellt werden.)

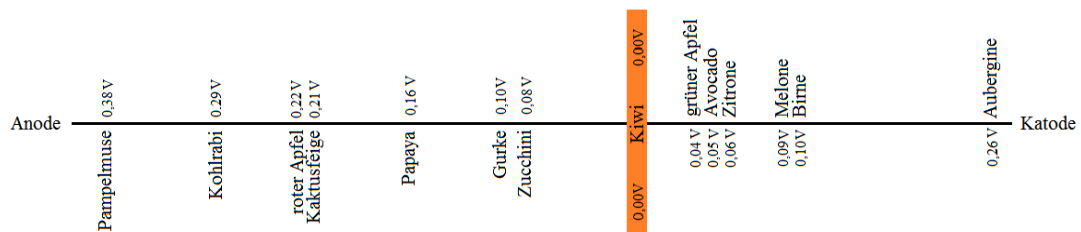


Abbildung 57: beispielhafte Frucht-Spannungsreihe

Die Spannungswerte können je nach verwendeten Bleistiftminen und Zustand der Früchte sehr stark abweichen!

Für den Bau weiterer kreativer Galvani'scher Zellen aus Alltagsmaterialien werden im Folgenden ausgewählte Literaturhinweise gegeben. In chemiedidaktischen Zeitschriften (www.dchemlit.de) finden sich zahlreiche Anregungen zum Bau Galvani'scher Zellen aus den ungewöhnlichsten Stoffen.

Literaturhinweise zum Bau origineller Galvani'scher Zellen

- Bierdosen-Zelle, Flaschendeckel-Zelle, Glühlampensockel-Zelle, Coca-Cola-Dosen-Zelle, Münz-Zelle, Teelicht-Zelle, Magnesium/Iod-Zelle, Zitronen-Zelle u. v. a. m. findet sich unter [Parchmann]

- Die CD-ROM-Batterie findet man unter [Lühken 2009]

- Die Traubenzucker-Zelle findet man in [Pletz 1993]

- Die Haarbleiche-Zelle (5V Monozelle) in [Dierks 2004]

Überleitung zu Kapitel 13: Nachdem die Schüler selber Galvani'sche Zellen gebaut haben und feststellen konnten wie unterschiedlich „spannungsstark“ ihre gebauten Zellen sind, wird es nun Zeit, die professionellen Zellen einmal genauer „unter die Lupe zu nehmen“. Wie haben es Ingenieure geschafft, solch winzige Batterien zu konstruieren, die je nach Anwendung mehrere Monate Elektrische Energie liefern können?

13. Untersuchung alltagsrelevanter Batterien

nach [Rossow 2007]

Nachdem in den vorherigen Konzeptabschnitten die Funktion und der Grundaufbau Galvani'scher Zellen erarbeitet und diese Kenntnisse zum Bau einfacher Zellen aus Alltagsmaterialien genutzt wurden, werden nun handelsübliche Galvani'sche Zellen untersucht. Da diese sich gegenüber anderen Zellen durchgesetzt haben, müssen sie leistungstechnische und konstruktionsbedingte Vorteile anderen Zellen gegenüber mit sich bringen. Es kann interessant sein zu sehen, wie man ausgehend von nasschemischen relativ großen Zellen zu kleinen, leistungsfähigen, sehr robusten Zellen gelangt. Die Schüler wiederholen und festigen dabei ihr Wissen aus Kapitel 11 „Grundaufbau der Galvani'schen Zelle“.

Im Folgenden sollen nur einige, mögliche, alltagsrelevante Batterien exemplarisch untersucht werden. Es werden die Zink/Silberoxid-Batterie, die Zink/Luft-Batterie, die Zink/Iod-Batterie als Beispiel für Halogen-Zellen, der Blei-Akkumulator repräsentativ für die Akkumulatoren und die Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzelle thematisiert. Die Untersuchungen können durch zahlreiche weitere Batterien und Akkumulatoren ergänzt werden, wie z.B. die Zink/Braunstein-Batterie, die Alkali-Mangan-Batterie, diverse Lithium-Batterien, den Lithium-Ionen-Akkumulator, den Nickel/Cadmium-Akkumulator, den Nickel/Metallhydrid-Akkumulator u. v. a. m..

Dieses Kapitel wurden fast vollständig der Arbeit *„Chemie fürs Leben – eine neue Unterrichtskonzeption von der Einführung der Oxidationsreaktionen bis zur Erweiterung des Redox-Begriffes und Anknüpfungspunkte für die Sekundarstufe II“* von Dr. MARCO ROSSOW (siehe [Rossow 2007]) entnommen. Da sich die Arbeit von Herr Dr. ROSSOW sehr schlüssig in den 2. Konzeptbaustein einfügt, wurde darauf verzichtet, sie wesentlich zu verändern. Den Einstieg in die Untersuchungen bildet, wie von ROSSOW aufgrund ihrer Einfachheit vorgeschlagen, die Zink/Silberoxid-Batterie.

Um die Schüler nicht zu verwirren, sollte vor Beginn der Untersuchungen der Begriff „Batterie“ geklärt und mit dem bisher üblichen Begriff „Galvani'sche Zelle“ in Einklang gebracht werden.

„Batterie“ ist die umgangssprachliche Bezeichnung einer nicht regenerierbaren Galvani'schen Zelle. (sinngemäß nach [Jansen 1994, S. 46])

Ursprünglich war „Batterie“ die Bezeichnung des Zusammenschlusses mehrerer Galvani'scher Zellen.

Versuch 30a: Zerlegen und Untersuchen einer frischen Zink-Silberoxid-Batterie

[Rossow 2007, dort Versuch 62]

„Geräte: kleine Kneifzange, Spitzzange

Chemikalien: Zink-Silberoxid-Knopfzelle, Unitest-Papier

Durchführung: Mit Hilfe einer kleinen Kneifzange wird der Mantel der Batterie an mehreren Stellen am Rand auf gekniffen. Nun lässt sich die Batterie mit Hilfe der Spitzzange problemlos aufbiegen. Die beiden ineinander gestülpten Becher werden getrennt und die Membran wird entfernt. Die beim Öffnen der Batterie austretende Flüssigkeit wird mit Unitest-Papier auf ihren pH-Wert getestet.

Beobachtung: In der Zink/Silberoxid-Batterie findet man ein graues Pulver und einen schwarzen Feststoff. Beide Stoffe sind feucht und durch eine Kunststoffmembran (Daphragma) [...] voneinander getrennt. Die in der Batterie enthaltene Flüssigkeit reagiert stark basisch.“ [Rossow 2007]

Der schwarze Feststoff befindet sich in dem mit einem „Plus“ gekennzeichneten Becher.

Deutung: „Bei den Inhaltsstoffen der Zink/Silberoxid-Batterie handelt es sich aller Voraussicht nach um Zink und Silberoxid.“ [Rossow 2007]

Beide Ausgangsstoffe sind von einem Elektrolyten (in diesem Fall einer Base) umgeben, um einen Ladungsausgleich durch Ionenverschiebung zu ermöglichen. Das Diaphragma verhindert die direkte Reaktion der Ausgangsstoffe Zink und Silberoxid miteinander.

Überleitung zu Versuch 30b: Um mit Sicherheit herauszufinden, welcher der Feststoffe Zink und welcher Silberoxid ist, kann folgender Versuch angestellt werden.

Versuch 30b: „Nachweis von Zink und Silberoxid“

[Rossow 2007, dort Versuch 63]

„Geräte: Magnesia-Rinne oder Verbrenungslöffel, Filterpapier, Reagenz-glas (10 x 100 mm), Reagenzglasklammer, ggf. Mörser und Pistill, Holzspan

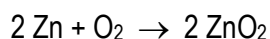
Chemikalien: getrocknetes Zink und Silberoxid aus der Knopfzelle

Vorbereitung: Zunächst ist es notwendig, Zinkpulver und Silberoxid zu trocknen. Dazu wird die geöffnete Knopfzelle einen Tag lang an einen warmen, trockenen Ort gelegt. Nachdem die Stoffe angetrocknet sind, kann man sie mit einem spitzen Spatel aus dem Metallbecher entfernen und ggf. mörsern. Man lässt sie anschließend auf dem Filterpapier vollständig trocknen.

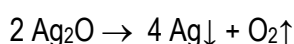
Durchführung: Das trockene Zinkpulver wird auf die Magnesia-Rinne oder in den Verbrenungslöffel gegeben und in der oxidierenden Zone des Brenners erhitzt. Getrocknetes Silberoxid füllt man in das Reagenzglas, erhitzt dieses und prüft mit dem glimmenden Span auf Sauerstoff.

Beobachtung: Das Zinkpulver wird beim Erhitzen gelb und ist nach dem Abkühlen weiß. Beim Erhitzen von Silberoxid entzündet sich der glimmende Holzspan. Schwarzes Silberoxid wird weiß, es ist an einigen Stellen der Glaswand ein metallischer Glanz zu erkennen, der durch leichtes Reiben mit einem Glasstab an der Reagenzglaswand deutlich verstärkt wird.

Deutung: Bei den Inhaltsstoffen der Knopfzelle handelt es sich um Zink und Silberoxid. Zink reagiert zu Zinkoxid, welches in der Hitze gelb und in der Kälte weiß ist.



Silberoxid wird in der Hitze zu Silber und Sauerstoff zerlegt. " [Rossow 2007]



Überleitung zu Versuch 30c: Ausgehend von den identifizierten Ausgangsstoffen, können die Schüler die während der Entladung der Zink/Silberoxid-Batterie ablaufende Redoxreaktion nur sinnvoll aufstellen, wenn auch die Reaktionsprodukte identifiziert wurden. Zu diesem Zweck soll eine vollständig entleerte Zink/Silberoxid-Batterie untersucht werden.

Versuch 30c: Zerlegen und Untersuchen einer entleerten Zink/Silberoxid-Batterie

[Rossow 2007, dort Versuch 64]

„Geräte: kleine Kneifzange, Kleinmotor oder Glühlampe

Chemikalien: Zink/Silberoxid-Knopfzelle, Unitest-Papier

Vorbereitung: Zunächst muss eine Knopfzelle vollständig entleert werden. Dies sollte nicht durch einen Kurzschluss passieren, da in diesem Fall kein vollständiger Stoffumsatz stattfindet. Es bietet sich an, einen Kleinmotor oder eine sehr empfindliche Glühlampe zu betreiben, bis der Stromfluss auf ein Minimum absinkt. Wird das Entladen über mehrere Tage betrieben, so sind anschließend die Reaktionsprodukte sehr gut zu erkennen.

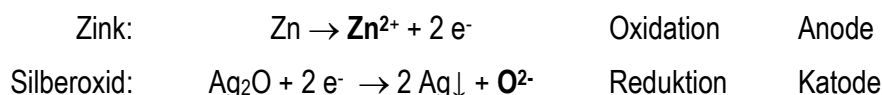
Durchführung: Man öffnet die entladene Knopfzelle wie in Versuch 30a beschrieben. Die beiden ineinander gestülpten Becher werden getrennt und die Membran wird entfernt. Die in der Batterie enthaltene Flüssigkeit wird mit Unitest-Papier auf ihren pH-Wert getestet.

Beobachtung: Das in der unbenutzten Batterie enthaltene graue Zinkpulver hat sich beim Stromfluss oberflächlich verändert. Es ist mit einer weißen Schicht belegt. Auch das schwarze Silberoxid hat während des Batteriebetriebes seine Farbe verändert. Es ist aufgehellt und sieht dem Silber ähnlich, das beim Erhitzen von Silberoxid entstanden ist. Der Unitest-Streifen färbt sich blau.

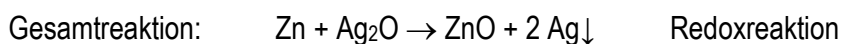


Abbildungen 58: Beobachtungen Versuch 30c [Rossow 2007]

Deutung: Während des Batterie-Betriebes reagiert Zink zu Zinkoxid und Silberoxid zu Silber.“ [Rossow 2007] Das schwarze Silberoxid befindet sich in dem mit einem „Plus“ gekennzeichneten Becher. Dieser Becher soll der Pluspol der Galvani'schen Zelle sein, also die Katode (siehe Kapitel 11). Folglich muss das Silberoxid die Elektronen aufnehmen, reduziert werden. Das graue Zink muss demnach Elektronen abgeben, oxidiert werden.



Die an den verschiedenen Elektroden frei werdende Zink- und Oxid-Ionen machen deutlich, dass es einen Ladungsausgleich im Elektrolyten geben muss, um die Batterie vollständig zu entladen und Zinkoxid zu bilden. Die Oxid-Ionen müssen in Richtung Zink (Anode) und die Zink-Ionen in Richtung Katode verschoben werden.²¹ Die Gesamtreaktion kann wie folgt aufgestellt werden:



Das Silberoxid liefert den Sauerstoff zur Bildung des Zinkoxides. Der Aufbau der Zink-Silberoxid-Batterie kann abschließend durch folgende Abbildung zusammengefasst werden (siehe Abb. 59).

²¹ Dass die O^{2-} -Ionen als OH^- -Ionen verschoben werden, kann mit Unterstützung der Lehrkraft diskutiert werden, ist aber nicht unbedingt notwendig, da die Ionenverschiebung hier nicht im Fokus steht.

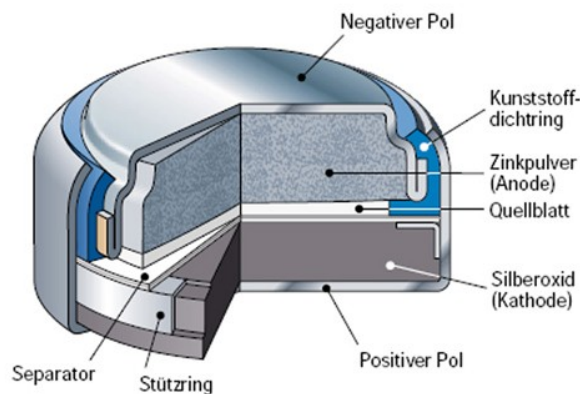


Abbildung 59: Aufbau Zink-Silberoxid-Zelle [Döhring-Nisar 2007]

Besonders interessant am Aufbau der Knopfzelle ist, dass sie nur so klein und kompakt sein kann, weil einige Bauelemente mehrere Aufgaben erfüllen. So sind z.B. die Ausgangsstoffe der Reaktion wie bei jeder Galvani'schen Zelle mit einem äußeren, metallischen Leiter (Ableitung) verbunden. Diese metallischen Leiter bilden gleichzeitig das luftticht abgeschlossene Gefäß der Zelle. Damit sich die Leiter nicht berühren und so die Redoxreaktion ungenutzt abläuft, müssen diese durch einen Kunststoffdichtring voneinander elektrisch isoliert werden. Dieser Dichtring verhindert zusätzlich auch das Auslaufen des flüssigen Elektrolyten.

Überleitung zu Versuch 31a: „Dass Silber ein Edelmetall und sein Preis demzufolge hoch ist, wissen die Schülerinnen und Schüler aus dem Alltag. Daraus können sie schlussfolgern, dass auch das Silberoxid relativ viel Geld kostet. Aus diesem Grunde wird es sie auch nicht verwundern, dass man in den vergangenen Jahren nach Alternativen zu den preisintensiven Zink/Silberoxid-Batterien gesucht hat. Beim Stöbern in Elektronikläden oder –katalogen kann man drei weitere Typen von Knopfzellen finden. Neben Alkali-Mangan- und Lithium-Knopfzellen werden auch Zink/Luft-Knopfzellen angeboten. Da das Prinzip „Zink-Luft“ schon vom Namen her auf die größte Ähnlichkeit mit den bisher behandelten Knopfzellen vermuten lässt, soll dieser Batterietyp das nächste Untersuchungsobjekt sein.

Rein äußerlich sieht die Zink/Luft-Batterie der Zink/Silberoxid-Batterie sehr ähnlich. Eine frische Zink/Luft-Batterie ist jedoch am Pluspol mit einem Aufkleber versehen. Dieser trägt die Aufschrift „vor Gebrauch entfernen“. Im nächsten Versuch soll geprüft werden, wie sich die Batterie verhält, wenn man den Aufkleber nicht entfernt und damit die Luftzufuhr zum Pluspol verhindert.“ [Rossow 2007]

Versuch 31a: „Verhalten einer Zink/Luft-Batterie mit und ohne Luftzutritt“

[Rossow 2007, dort Versuch 66]

„Geräte: Leichtlaufelektromotor, Kabelmaterial mit Krokodilklemme“

Chemikalien: Zink/Luft-Batterie

„Aufbau: Die Knopfzelle wird, wie in der Abbildung dargestellt, an ihrem Pluspol (dem Mantel) in eine Krokodilklemme eingespannt. Dabei ist darauf zu achten, dass der Aufkleber problemlos entfernt und wieder angebracht werden kann. Nun sind die Kabel mit dem Leichtlaufelektromotor zu verbinden. Das zweite Kabelende, an dem sich keine Krokodilklemme befindet, ist so einzuspannen, dass es den Minuspol der Knopfzelle berührt.“ [Rossow 2007]

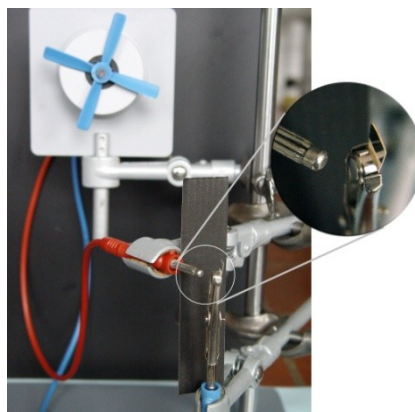


Abbildung 60: Aufbau Versuch 31a [Rossow 2007]

Durchführung: „Der Leichtlaufelektromotor wird mit den Polen der noch immer mit dem Aufkleber versehenen Knopfzelle verbunden. Ist der Motor stehen geblieben, wird der Aufkleber entfernt.“

Beobachtung: Nach kurzer Zeit bleibt der Motor stehen. Nachdem der Aufkleber abgezogen wurde, läuft er langsam wieder an.

Deutung: Die Batterie liefert nur dann Elektrische Energie, wenn der Aufkleber entfernt wird und Luft Zutritt zum Pluspol hat.“ [Rossow 2007]

Überleitung zu Versuch 31b: „Offensichtlich ist ein Bestandteil der Luft „aktiv“ an der Reaktion beteiligt. Es bietet sich nun an, erneut eine Batterie zu öffnen und sich mit den Inhaltsstoffen und den ablaufenden Vorgängen auseinanderzusetzen.“ [Rossow 2007]

Versuch 31b: Zerlegen und Untersuchen einer frischen Zink/Luft-Batterie

[Rossow 2007, dort Versuch 67]

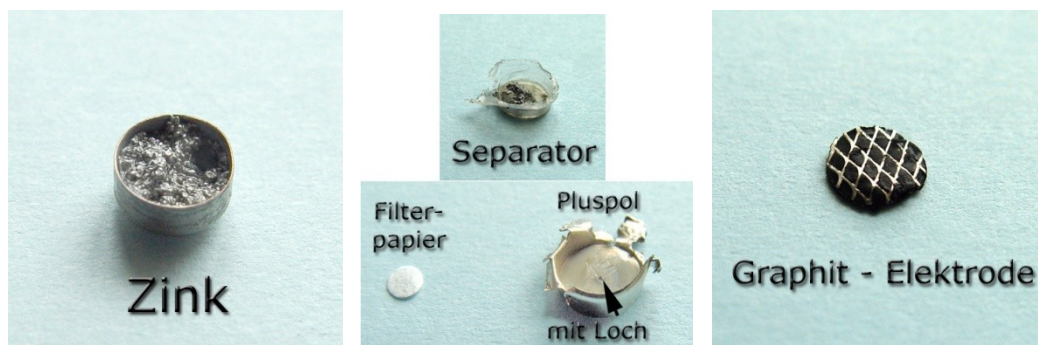
„Geräte: kleine Kneifzange, kleine Spitzzange

Chemikalien: Zink/Luft-Knopfzelle, Unitest-Papier

Durchführung: Zunächst entfernt man den Aufkleber, der sich auf dem Pluspol befindet. Wie schon bei der Zink/Silberoxid-Knopfzelle wird der Metallmantel der Zelle an der Überlappung auf gekniffen und die beiden ineinander gepackten Becher werden voneinander getrennt.

Die Flüssigkeit, die beim Öffnen der Zelle austritt, prüft man mit Unitest-Papier auf ihren pH-Wert.

Beobachtung: Der innere Becher der Zelle, auch als Minuspol gekennzeichnet, enthält ein feuchtes, graues Pulver. Am Pluspol befindet sich eine schwarze Platte, die auf ein Drahtnetz gepresst ist. Das Ganze ist einseitig mit einem Kunststoff belegt. Das Pulver und die Platte sind durch einen Separator (Diaphragma) voneinander getrennt.“ [Rossow 2007]



Abbildungen 61: Beobachtungen Versuch 31a [Rossow 2007]

„Außerdem ist erkennbar, dass der äußere Becher (Pluspol, Katode) ein winziges Loch hat. Weitere Stoffe sind in der Zelle nicht zu finden.

Durch die in der Batterie enthaltene Flüssigkeit wird das Unitest-Papier blau gefärbt.

Deutung: In der Zink/Luft-Batterie befindet sich wie in der $\text{Zn/Ag}_2\text{O}$ -Zelle Zinkpulver als Ausgangsstoff für die Redoxreaktion. Außerdem kann man auch in dieser Batterie einen Separator (Diaphragma) finden und Hydroxid-Ionen nachweisen.

Dass es sich bei dem im Becher befindlichen Pulver um Zink handelt, kann man nachweisen, indem der Becher in der Brennerflamme erhitzt wird. Zink wird zu Zinkoxid oxidiert, welches in der Hitze gelb und in der Kälte weiß ist.

Die am Pluspol befindliche Graphit-Elektrode ist in unmittelbarer Nähe des Loches im Becher der Zelle. Die folgende schematische Abbildung bestätigt die Beobachtung.“ [Rossow 2007]

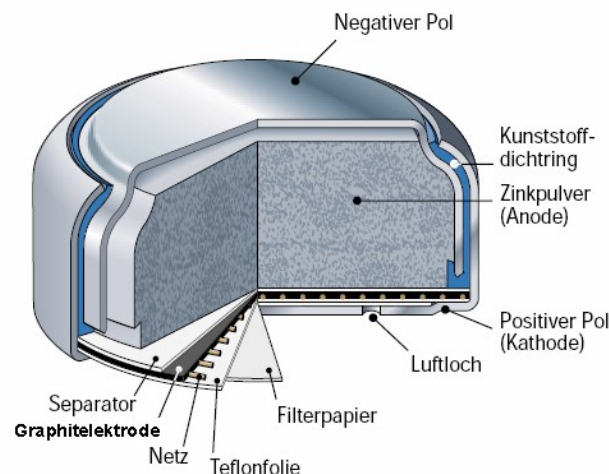


Abbildung 62: Aufbau Zink-Luft-Zelle [Döhring-Nisar 2007]

Überleitung zu Versuch 31c: „Es stellt sich nun die Frage, ob in dieser Batterie ähnliche Vorgänge wie in der Zink/Silberoxid-Batterie ablaufen. Um dies zu klären, ist es sinnvoll, analog zur Zink/Silberoxid-Batterie die Stoffe in einer leeren Zink/Luft-Batterie zu untersuchen.“ [Rossow 2007]

Versuch 31c: Zerlegen und Untersuchen einer entleerten Zink/Luft-Batterie

[Rossow 2007, dort Versuch 68]

„Geräte: Stromabnehmer z.B. Elektromotor oder Glühlampe, kleine Kneifzange, Spitzzange

Chemikalien: Zink/Luft-Knopfzelle

Vorbereitung: Die Zelle wird, wie in Versuch 30c beschrieben, entleert.

Durchführung: Nun öffnet man die Knopfzelle analog Versuch 30a.

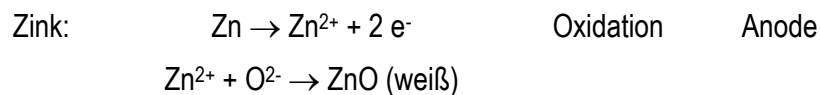
Beobachtung: Im Zink-Becher befindet sich ein weißer, feuchter Feststoff. Es ist kaum noch Zink zu finden. Der Pluspol (Graphitplatte mit Drahtnetz und Kunststoff) hat sich nicht verändert. Die Flüssigkeit, die nach wie vor in der Zelle vorhanden ist, färbt das Indikatorpapier blau.

Deutung: Zink wurde offensichtlich zu Zinkoxid oxidiert. Die Graphitplatte war nicht direkt an der Reaktion beteiligt und die Feuchtigkeit zeigt nach wie vor eine alkalische Reaktion.“ [Rossow 2007]

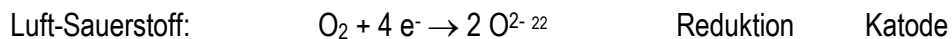


Abbildung 63: Beobachtungen Versuch 31c [Rossow 2007]

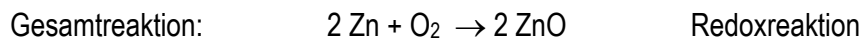
„Die alkalische Reaktion und die Oxidation von Zink deuten darauf hin, dass die gleiche Reaktion abläuft wie in der Zink/Silberoxid-Zelle. Am Minuspol (Anode) müsste also folgende Reaktion stattfinden.“ [Rossow 2007]



Doch woher kommen die Oxid-Ionen zur Bildung von Zinkoxid? In der Zink/Silberoxid-Zelle lieferte das Silberoxid die Oxid-Ionen. „Da ein Bestandteil der Luft für die Reaktion erforderlich ist (wenn die Löcher am Pluspol der Batterie nicht offen sind, fließt kein Strom) kommt eigentlich nur der Sauerstoff als weiteres Edukt in Frage.“ [Rossow 2007] Da der Sauerstoff an der Katode in die Zelle eintritt, müsste er reduziert werden. Folgende Reaktion wäre denkbar.



Die ausgeglichene Gesamtreaktion kann schließlich folgender Maßen formuliert werden:



Zusammenfassend können die Gemeinsamkeiten und Unterschiede beider untersuchten Zellen genannt werden.

Gemeinsamkeiten: In beiden Zellen wird an den Anoden Zink zu Zinkoxid oxidiert. Die zur Bildung des Zinkoxides notwendigen Oxid-Ionen werden an den Katoden frei und (als Hydroxid-Ionen) durch den bekannten Mechanismus der Ionenverschiebung in Richtung

²² Dass die Oxid-Ionen eigentlich als Hydroxid-Ionen vorliegen und verschoben werden ist an dieser Stelle, wie auch in Versuch 30c, für das Grundverständnis der Reaktion nicht unbedingt notwendig, kann aber genannt werden.

Anode verschoben. Die Zink-Ionen werden ihrerseits in Richtung Katode verschoben. Treffen sich beide Ionen bildet sich Zinkoxid.

Unterschiede: An der Katode der Zink/Silberoxid-Zelle wird Silberoxid zu Silber reduziert und liefert gleichzeitig die Oxid-Ionen für das Zinkoxid. In der Zink/Luft-Zelle wird dagegen Luft-Sauerstoff zu den erwähnten Oxid-Ionen reduziert.

Überleitung zu Versuch 32: „Nachdem die Zink-Silberoxid- und Zink/Luft-Batterien betrachtet wurden, kann man sich nun die Frage stellen, ob es noch weitere Batterietypen gibt, bei denen Zink eine Rolle spielt. Dabei wird man sicher auf Zink/Manganoxid-Batterien treffen, die an dieser Stelle jedoch noch nicht behandelt werden sollen. Wenn bei einer Internet-Recherche nach Zink-Batterie-Systemen gesucht wird und dabei die Begriffe „Kohle“, „Luft“ und „Alkaline“ ausgeschlossen werden, trifft man relativ schnell auf Zink/Chlor- und Zink/Brom-Zellen. Warum sich diese Batterietypen trotz ihrer guten Leistungsmerkmale nicht durchsetzen konnten, beschreibt der folgende Text [Trueb 1998, S. 125].“ [Rossow 2007]

Kompliziert, störungsanfällig und gefährlich

In New York wurde 1980 eine für die Traktion von Elektromobilen entwickelte Zink-Chlor-Batterie vorgeführt. Sie war unter dem Boden des Fahrzeugs untergebracht, wog 540 kg und umfaßte 60 in Serie geschaltete Zellen mit einer Klemmenspannung von 127 V. Damit konnten 36 kWh gespeichert werden, die Spitzenleistung betrug 40 kW; eine Bleibatterie der gleichen Leistung hätte 1800 kg gewogen. Ein auf Elektrotraktion umgebauter Probewagen der Marke Volkswagen hatte mit einer voll geladenen Zink-Chlor-Batterie eine Reichweite von 240 km.

Die Euphorie war jedoch von kurzer Dauer. Die Zink-Chlor-Batterie erwies sich als zu kompliziert, zu störungsanfällig, zu umständlich und zu gefährlich, um sich im rauen Alltagsbetrieb eines Motorfahrzeugs durchsetzen zu können.

„Der zweite kurze Textausschnitt berichtet über ein weiteres System, das sich für die Praxis als untauglich erwiesen hat [Trueb 1998, S. 128].“ [Rossow 2007]

Ein Unfall mit Bromaustritt während einer Demonstrationssfahrt hat dem Ruf des Zink-Brom-Systems sehr geschadet.

„Offensichtlich waren auch Zink/Chlor- und Zink/Brom-Zellen als Spannungsquellen in der Erprobung. Aus den Ausschnitten ist aber schon zu entnehmen, warum sich diese trotz hervorragender Leistungsmerkmale nicht durchgesetzt haben.

Sollten die Lernenden noch keine Stoffkenntnisse über die Halogene haben, muss man sie nun thematisieren. Dabei ist herauszustellen, dass es sich bei den Halogenen zwar um sehr reaktionsfreudige, leider aber auch sehr giftige Zellen handelt. Die einzige Ausnahme stellt das Iod dar, welches darum auch dazu dienen soll, eine Zink/Halogen-Batterie als Modell-Knopfzelle nachzubauen.“ [Rossow 2007]

Versuch 32: „Die Zink/Iod-Batterie“

[Rossow 2007, dort Versuch 69]

„Geräte“: Leichtlaufelektromotor, Kabelmaterial mit Krokodilklemmen, Filterpapier

Chemikalien: Zinkelektrode (Zinkblech), Iod (fest), Kaliumnitratlösung $c(\text{KNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$

Versuchsaufbau: siehe Abb. 64

Durchführung: Zunächst schmirgelt man das Zinkblech an zwei Stellen blank. An einer wird das Kabel mit der Krokodilklemme angeschlossen, auf die andere das mit Kaliumnitrat getränkte und dreifach gefaltete Filterpapier gelegt. Nun gibt man einen Iodkristall mit einer Größe von ca. $5 \times 5 \text{ mm}$ auf das Filterpapier, verbindet das Zinkblech mit dem Minuspol und das Iod mit dem Pluspol des Leichtlaufelektromotors.

Beobachtung: Der Motor beginnt sofort, sich zu drehen.

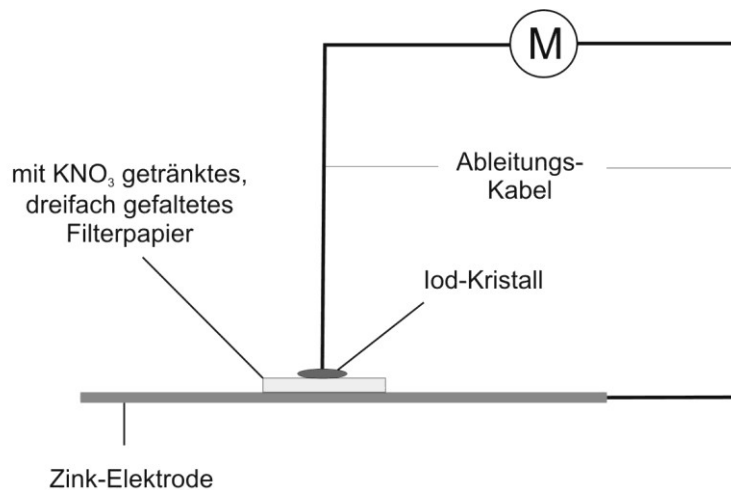
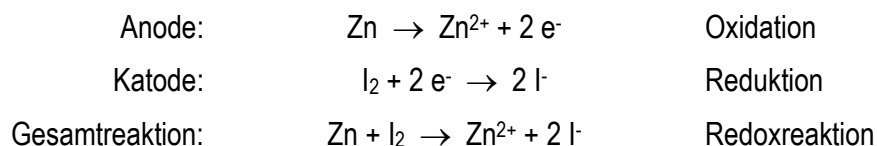


Abbildung 64: Aufbau Versuch 32 [Rossow 2007]

Deutung: Die beschriebene Apparatur ist eine modellhafte Zink/Iod-Batterie.“ [Rossow 2007] Das Zink ist, ähnlich den bereits untersuchten Batterien, die Anode. Es wird oxidiert und gibt die Elektronen in einer räumlich getrennten Redoxreaktion an das Iod ab. Dieses wird zu Iodid-Ionen reduziert. Die Reaktionsgleichungen können wie folgt aufgestellt werden:



Die an den verschiedenen Elektroden frei werdenden Ionen werden durch die Ionenverschiebung des Kaliumnitrates ausgeglichen.

Überleitung zu Versuch 33: Die bisher untersuchten Galvani'schen Zellen waren allesamt Batterien, d.h. sie sind laut ihrer Definition nicht regenerierbar (siehe Anfang Kapitel 13). Gemeint ist damit die Möglichkeit die „abreagierte“ Galvani'sche Zelle wieder aufzuladen, indem die zugrundeliegende Redoxreaktion per Elektrolyse zurück zu den Ausgangsstoffen verschoben wird. Es gibt jedoch Galvani'sche Zellen bei denen das möglich ist. Man nennt sie Akkumulatoren.

„Akkumulator“ ist die umgangssprachliche Bezeichnung einer (im Gegensatz zur Batterie) regenerierbaren Galvani'schen Zelle. (sinngemäß nach [Jansen 1994, S. 46])

1859 erfand der französische Physiker GASTON PLANTÉ eine solche Zelle, die noch heute, 150 Jahre später, in jedes Kraftfahrzeug eingebaut wird. Es ist der sogenannte Blei-Akkumulator. Der folgende Versuch bietet die Möglichkeit einen solchen Akkumulator modellhaft nachzuempfinden.

Versuch 33: Modellversuch zum Blei-Akkumulator

nach [Jansen 1994, S. 178]

Geräte: 250-mL-Becherglas, 2 Bleibleche, Voltmeter, Gleichspannungsquelle (oder 4,5-V-Batterie), Glühlampe (70 mA; 3,8V), Kabelmaterial mit Krokodilklemmen, Küchenscheuerschwamm

Chemikalien: Schwefelsäure, $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 20\%$ (ätzend)

Durchführung:

1. Ein Becherglas wird etwa zur Hälfte mit Schwefelsäure gefüllt und die zuvor mit einem Scheuerschwamm gründlich gereinigten Bleibleche hineingestellt. Man verbindet die Bleibleche mit einer Spannungsquelle und regelt diese auf 4 – 6 V ein. Die Anschlüsse der Elektroden an den Polen der Spannungsquelle werden notiert und die Bleche genau beobachtet.

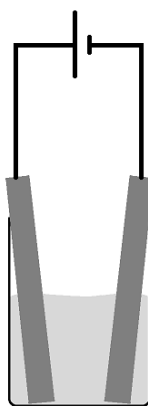


Abbildung 65: Aufbau Versuch 33

2. Sobald sich die Oberfläche der Bleche sichtbar verändert, wird die Elektrolyse abgebrochen (spätestens nach 2 Minuten) und die Spannungsquelle aus dem Stromkreis entfernt. Man misst die Spannung zwischen beiden Blechen und ermittelt die Stromflussrichtung anhand der Anschlüsse des Voltmeters und des angezeigten Spannungsvorzeichens. Anschließend schaltet man eine Glühlampe in den Stromkreis und beobachtet die Lampe sowie die Bleche. Die Beobachtungen werden notiert.

Beobachtungen:

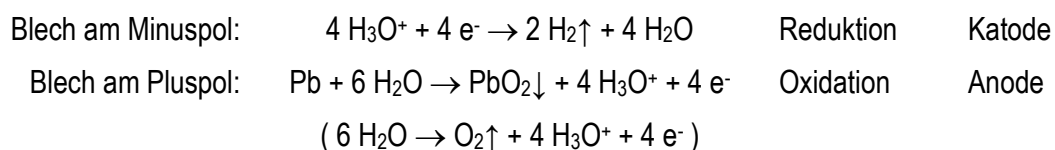
Zu 1. Am Bleiblech, das mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbunden ist, kann man eine deutliche Gasentwicklung beobachten. Das mit dem Pluspol der Spannungsquelle verbundene Blech zeigt eine deutlich geringere Gasentwicklung und überzieht sich schnell mit einer dunkelbraunen Schicht.

Zu 2. Nach Beendigung der Elektrolyse ist eine Spannung von ca. 2,1 V zwischen den Blechen messbar. Die Elektronen fließen zum dunkelbraunen Blech. Die Glühlampe leuchtet deutlich. Nach kurzer Zeit erlischt sie und das dunkelbraune Blech wird mit der Zeit hellgrau. Das Elektronen abgebende Blech überzieht sich teilweise mit einer weißen Schicht.

Deutung:

Zu 1. (Elektrolyse)²³: Am Bleiblech, das mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbunden ist, findet eine Reduktion statt. Es wird Wasserstoff aus Wasser entwickelt. Am Blech, das mit dem Pluspol der Spannungsquelle verbunden ist, findet eine Oxidation statt. Die dunkelbraune Schicht muss eine Bleiverbindung höherer Oxidationszahl sein. Es handelt sich dabei um PbO₂. Außerdem wird in geringem Maße ein Gas abgeschieden. Dabei kann es sich nur um das gasförmige Oxidationsprodukt des Wassers, den Sauerstoff, handeln. Die Reaktionsgleichungen lauten wie folgt:

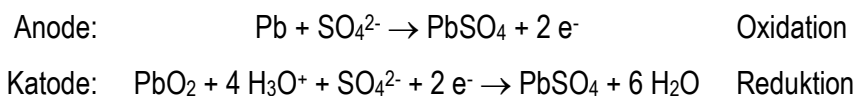
Elektrolyse:



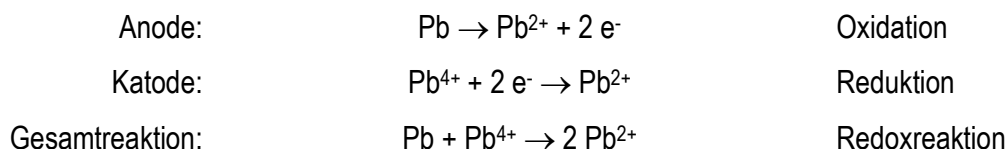
Zu 2.: (Galvani'sche Zelle) Beobachtet wurde die Elektronenabgabe des beim Laden unverändert gebliebenen Bleibleches, es wird oxidiert und bildet somit die Anode. Die entstehende weiße Schicht muss eine Bleiverbindung höherer Oxidationszahl sein. Es handelt sich um Blei(II)-sulfat. Der dunkelbraune Bereich auf dem anderen Blech wurde heller, erreichte aber nicht die ursprüngliche Farbe des Bleis.

²³ Der Versuch kann vom Schüler nur durch unterstützende Infomaterialien (Schulbuch) oder mit Hilfe der Lehrkraft gedeutet werden.

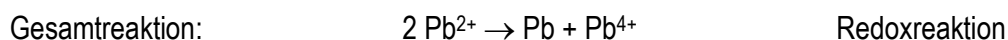
Galvani'sche Zelle:



Die prinzipiellen Reaktionen des Bleis lassen sich sehr einfach wie folgt darstellen:



Diese Gesamtreaktion ist ein Spezialfall der Redoxreaktionen, eine sogenannte *Synproportionierung*. Das bedeutet, dass das Produkt eine Oxidationszahl zwischen den Oxidationszahlen der Edukte aufweist. Sie lässt sich beliebig oft umkehren. Würde man den Bleiakkumulator erneut elektrolysieren (aufladen) fände die umgekehrte Reaktion, eine *Disproportionierung* statt.



Auf diese Weise ist diese Galvani'sche Zelle sehr oft auf- und entladbar.

Praktischer Hinweis: Nur bei kurzer Elektrolysedauer und einer dünnen PbO_2 -Schicht ist eine deutliche Aufhellung dieser Schicht während der „Entladung“ beobachtbar.

Überleitung zu Versuch 34: Ein anderer sehr leicht zu bauender Akkumulator kann im folgenden Versuch untersucht werden.

Versuch 34: Ein einfacher H_2/O_2 -Akkumulator (Vorbereitung auf Versuch 35)

Geräte: kleine Kristallisierschale, Stahl-Scheuerschwamm, Gleichspannungsquelle (20 V), 2 Kabel mit 4 Klemmen, Schere, Leichtlaufelektromotor oder Messmotor

Chemikalien: Kaliumhydroxid-Lösung $c(\text{KOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$

Vorbereitung: Um die Stromflussrichtung anhand der Drehrichtung des Rotors des zu verwendenden Elektromotors identifizieren zu können, muss der Motor vor dem Versuch an eine Spannungsquelle angeschlossen werden (maximal 1 V). Die Drehrichtung und der „Elektroneneingang“ des Motors (Minuspole der Spannungsquelle) werden notiert.

Durchführung:

1. Ein Stahl-Scheuerschwamm wird mit einer Schere halbiert und beide Hälften auf gegenüberliegenden Positionen in einer Kristallisierschale befestigt. Zur Befestigung und gleichzeitig leitenden Verbindung eignen sich Krokodilklemmen (siehe Abb. 66). Anschließend wird die Spannungsquelle angeschlossen und die Kristallisierschale zu 2/3 mit Kaliumhydroxid-Lösung gefüllt. Es ist unbedingt darauf zu achten, dass sich die Stahl-Schwämme nicht berühren. Man schaltet die Spannungsquelle ein und regelt die Spannung so, dass eine lebhafte Gasentwicklung stattfindet. Die Stromflussrichtung wird notiert.

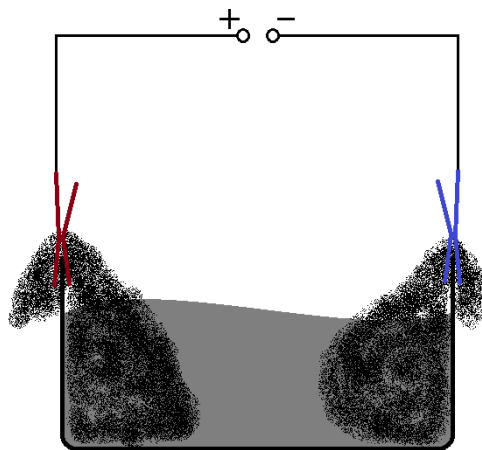


Abbildung 66: Aufbau Versuch 34

2. Nach 1 bis 2 Minuten wird die Spannungsquelle durch einen Leichtlaufelektromotor ersetzt. Aus den Anschlüssen der Elektroden und der Drehrichtung des Rotors wird auf die Stromflussrichtung geschlossen.

Beobachtung:

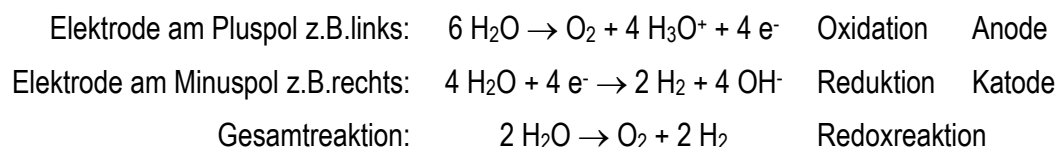
Zu 1.: Eine lebhafte Gasentwicklung kann an beiden Elektroden festgestellt werden. Die mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbundene Elektrode zeigt eine deutlich stärkere Gasentwicklung als die andere Elektrode.

Zu 2. Nach Anschluss des Elektromotors dreht der Rotor. Die Stromflussrichtung ist umgekehrt in Bezug zur vorherigen Elektrolyse.

Deutung:

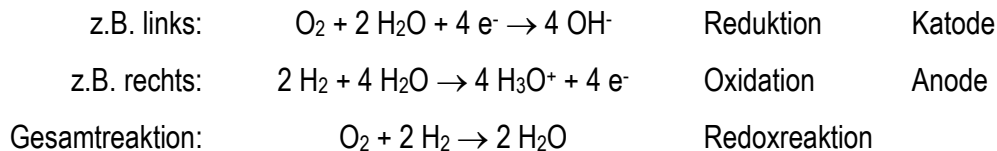
Zu 1. (Wiederholung von Versuch 16, 17 und 18): An der Anode wird Wasser zu Sauerstoff oxidiert und an der Katode Wasser zu Wasserstoff reduziert. Die Reaktionen können wie folgt aufgestellt werden.

Elektrolyse:



Zu 2. Die Gase Sauerstoff und Wasserstoff werde teilweise als Gasblasen im Stahl-Schwamm „gefangen“ und bilden eine Galvani'sche Zelle, in der Sauerstoff reduziert und Wasserstoff oxidiert wird. Die Elektronen strömen vom Wasserstoff zum Sauerstoff.

Galvani'sche Zelle:



Praktische Hinweise: Während der Elektrolyse findet an der Anode mit Sicherheit auch die Oxidation der Hydroxid-Ionen nach folgender Reaktion statt: $4 \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$. Da aber die Konzentration der Wassermoleküle deutlich höher als die der Hydroxid-Ionen ist, ist die Oxidation von Wasser zumindest nicht unwahrscheinlich. Für das Verständnis der prinzipiellen Vorgänge sind die vom Wasser ausgehenden Reaktionen besser geeignet. Die Base wird nur verwendet, um die Stahl-Elektroden zu passivieren. Es ist mit einer Spannung von ca. 1 V und Stromstärken zwischen 50 und 150 mA, je nach Oberfläche der Stahl-Schwämme, zu rechnen.

Überleitung zu Versuch 35: Einen ähnlichen Versuch wie Versuch 34 führte 1838 der deutsche Chemiker CHRISTIAN FRIEDRICH SCHÖNBEIN durch und kam dabei auf die Idee, die Elektroden (damals Platin in Salzsäure) kontinuierlich von außen mit den Gasen Wasserstoff und Sauerstoff zu begasen. Er erfand damit die erste kontinuierlich arbeitende Galvani'sche Zelle. Heute nennt man solche Zellen „Brennstoffzellen“.

„Brennstoffzelle“ ist die Bezeichnung für eine kontinuierlich arbeitende Galvani'sche Zelle. (sinngemäß nach [Hamann 2005, S. 483])

In Versuch 35 kann eine solche Brennstoffzelle untersucht werden.

Versuch 35: Stoffumwandlungen in der H_2/O_2 -Brennstoffzelle

[Rossow 2007]

Geräte: PEM-Brennstoffzelle mit Gaseinlässen und Gasauslässen, 2 Kolbenprober, 2 kurze Schlauchstücken, Kabelmaterial, Stopfen

Chemikalien: Wasserstoff (F^+), Sauerstoff (O)

Versuchsaufbau:

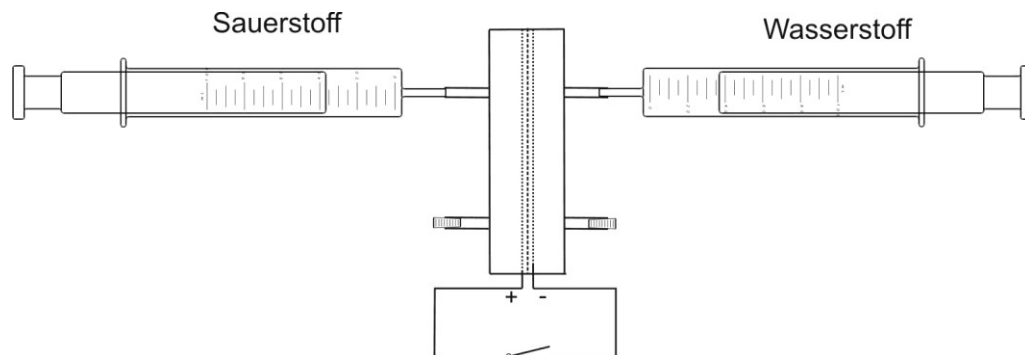


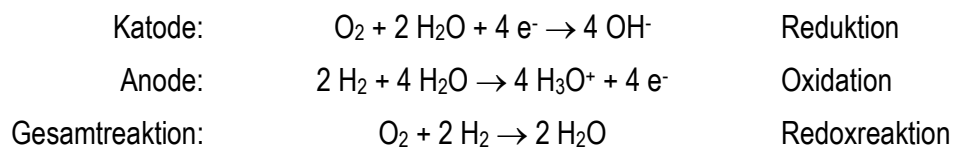
Abbildung 67: Aufbau Versuch 35 [Rossow 2007]

Durchführung: „Nachdem die Apparatur wie abgebildet aufgebaut wurde, füllt man die Kolbenprober mit den entsprechenden Gasen. Bei geöffnetem Schalter und geöffneten Gasauslässen spült man nun zunächst die Gaskammern mit dem jeweiligen Gas. Nun werden die Auslässe mit passenden Stopfen verschlossen. Nachdem die Kolbenprober etwa 30 s beobachtet wurden, schließt man den Schalter bzw. stellt mit Hilfe des Kabelmaterials einen Kurzschluss her.“

Beobachtung: Bei offenem Stromkreis verändert sich die Stellung der im Kolbenprober befindlichen Stempel nicht. Schließt man den Stromkreis, so beginnen sich die Stempel zu bewegen. Ein Gasverbrauch ist zu erkennen.“ [Rossow 2007]

Deutung: (Wiederholung Versuch 34) Es werden Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser redoxiert.

Galvani'sche Zelle:



Überleitung zu Versuch 36: Durch die geschickte Konstruktion moderner Brennstoffzellen sind diese prinzipiell unendlich arbeitsfähig, solange immer Edukte zu- und Produkte abgeführt werden. In diesem Fall müssen Wasserstoff und Sauerstoff zugeführt und das gebildete Wasser abgeführt werden. Moderne Brennstoffzellen arbeiten aber nicht nur mit Gasen. Es gibt auch eine ganze Reihe von Brennstoffzellen, die mit flüssigen Edukten arbeiten. Dass heutzutage sogar schon kontinuierlich arbeitende Galvani'sche Zellen mit Trinkalkohol als Edukt realisiert sind, zeigt der folgende Artikel.

Brennstoffzelle läuft mit Wodka und Gin

Handys und Laptops könnten künftig mit einem Schluck Wodka laufen. US-Forscher haben eine Bio-Brennstoffzelle entwickelt, die mit Hilfe von Alkohol elektrischen Strom produziert. Die enzymkatalysierten Brennstoffzellen sollen Tests mit Gin, Wodka bereits bestanden haben ...

[Bild d. W. 2003]

Der folgende Versuch ist ein Beispiel dafür, dass auch ohne High-Tech-Materialien und aufwendige Enzymkatalyse ein Modell einer Bio-Brennstoffzelle in der Schul-Elektrochemie realisierbar ist.

Versuch 36: Modell einer Ethanol/Luft-Brennstoffzelle

Geräte: 2 Platin-Elektroden (dünnste Drähte sind ausreichend), 2 50-mL-Bechergläser, 2 Kabel mit 4 Klemmen, Schere, Filterpapier (Ø mind. 10 cm), Messmotor (siehe Anhang), Pinzette, Pipette, Voltmeter (mV-Messbereich)

Chemikalien: konz. Natriumhydroxid-Lösung oder konz. Kaliumhydroxid-Lösung (ätzend, C), konz. Schwefelsäure (ätzend, C), Trinkalkohol (z.B. Wodka oder Korn)

Vorbereitung: Zwei 50-mL-Bechergläser werden dicht nebeneinander positioniert und mit jeweils 5 Tropfen konz. Lauge versehen. Anschließend werden sie mit jeweils 20 mL Wasser gefüllt.

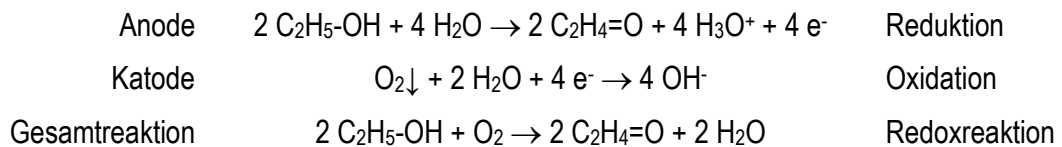
Aus Filterpapier wird ein Streifen geschnitten, der etwa 2 cm breit und mindestens so lang ist, dass er beide Lösungen in den Bechergläsern verbinden kann. Der Filterpapierstreifen wird in eines der Bechergläser eingelegt.

Beide Platin-Elektroden werden in ein (gemeinsames) Becherglas getaucht und mit dem Voltmeter verbunden. Zeigt dieses eine Spannung von mehr als 20 mV zwischen den Elektroden an, müssen diese gründlich mit Säure gereinigt und gegebenenfalls ausgeglüht werden.

Durchführung: Beide Bechergläser werden mit einer gereinigten Platin-Elektrode versehen. Das Filterpapier wird mittels Pinzette aus dem Becherglas „gefischt“ und so über beide Becherglasränder gelegt, dass beiden Lösungen verbunden sind. Nun schließt man einen Messmotor an die Platin-Elektroden und regelt die Empfindlichkeit soweit wie möglich herunter, ohne dass der Rotor anfängt zu drehen (muss ggf. vorher getestet werden). Anschließend wird in ein Becherglas tropfenweise Trinkalkohol gegeben bis sich der Rotor des Messmotors dreht. Die Stromflussrichtung wird durch die Anschlüsse des Messmotors identifiziert und notiert.

Beobachtung: Bei Zugabe weniger Tropfen Wodka (38 vol% Ethanol) fängt der Rotor an zu drehen. Die Stromflussrichtung zeigt, dass die Ethanol-Halbzelle Elektronen abgibt.

Deutung: Ethanol wird oxidiert, da die entsprechende Halbzelle Elektronen abgibt und dies vor der Ethanol-Zugabe nicht getan hat. In der Ethanol-freien Halbzelle wird höchst wahrscheinlich ²⁴ Luft-Sauerstoff reduziert. Die Reaktionsgleichung könnte dann wie folgt lauten:



Praktische Hinweise: Der Versuch kann auch mit einem Voltmeters statt eines Messmotors durchgeführt werden. Die messbare Spannung liegt je nach Ethanol-Konzentration zwischen 300 mV und 400 mV. Statt Ethanol kann auch Glucose verwendet werden. Mit Glucose sind Spannungen um 800 mV messbar. Ein qualitativer Vergleich der „Energieinhalte“ von Ethanol zu Glucose ist denkbar. Der Versuch kann auch als qualitative Konzentrationszelle durchgeführt werden, indem zusätzlich in der Luft-Halbzelle Ethanol aufkonzentriert wird bis sich die Rotationsrichtung des Messmotors umkehrt. Leider lassen sich dabei keine Spannungen in Übereinstimmung mit der Nernst'schen Gleichung messen, da sich vermutlich Mischpotentiale und Lokalelemente mit dem Luft-Sauerstoff ausbilden.

Dass sich aus Früchten, Trinkalkohol und sogar stark zuckerhaltigen Erfrischungsgetränken Elektrische Energie freisetzen lässt kann nun zu folgenden Fragen führen: Woher genau kommt die bei den Reaktionen freigesetzte Energie und lässt sich vorher-sagen wie viel Energie eine theoretische Galvani'sche Zelle liefert würde?

²⁴ Mit 100%iger Sicherheit lässt sich das nicht klären, da durch die geringe Stromstärke keine Produkte der Redoxreaktion analysiert werden können. Das Standardpotential (Ethanol/Ethanal; pH 14) liegt theoretisch bei etwa -0,60 V. (nach [Berg 2007])

Quantitative Beziehungen

Ziel dieses dritten Konzeptbausteins ist es, den Schülern auf einem möglichst kurzen Weg die wichtigsten, theoretischen Grundlagen zu vermitteln, um einfache, potentiometrische Berechnungen anstellen zu können. Dabei wird größtmöglicher Wert auf das Verständnis der prinzipiellen Zusammenhänge gelegt. Desweiteren wird den Schülern eine Berechnungshilfe, die elektrochemische Standardspannungsreihe, erläutert. Sie taugt jedoch nicht nur zu Berechnungen, sondern ist ein Instrument zur Beurteilung vielfältiger, chemischer Situationen in folgedessen sich zahlreichen Anknüpfungspunkten für den weiterführenden Chemieunterricht bieten. Um jedoch die Überschaubarkeit dieses Konzeptbausteins und den „roten Faden“ nicht zu gefährden, werden sie nur kurz skizziert. Ebenso kann auf notwendige Anwendungsübungen der vermittelten Rechenwege nicht eingegangen werden. Es folgen jedoch kurze Hinweise an entsprechender Stelle.

Da die Elektrochemie ein Teilgebiet der Thermodynamik ist, das sich ausschließlich mit Elektrolyten beschäftigt, ist es zum wirklichen Verständnis elektrochemischer Zusammenhänge unvermeidbar, dass auch thermodynamische Grundlagen vermittelt werden. Dazu gehören vor allem wenige einfache internationale Konventionen und die Unterscheidung „thermodynamischer“ Energieformen wie z.B. Enthalpie und Freie Enthalpie. Diesen evtl. Mehraufwand im Themengebiet „Elektrochemie“ spart man dafür im sich anschließenden Unterrichtsthema „allgemeine Thermodynamik“. Insgesamt wäre es aus Sicht des Autors sinnvoller die Elektrochemie curricular hinter die allgemeine Thermodynamik zu stellen.

Verwendete Formelzeichen

Formelzeichen	Bezeichnung im Konzept (alternative Fachbezeichnung)	Einheit	alternative Formelzeichen in der Fachliteratur
n	Stoffmenge	mol	
n_{FU}	Stoffmenge der Formelumsätze	mol	
n_e	Elektronenstoffmenge	mol	
Q	Ladungsmenge	C	
F	Faraday-Konstante	C/mol	
ΔG	Freie Reaktionsenthalpie	J	$\Delta_R G$ ΔG_R ΔG^R
$\Delta \bar{G}$	molare Freie Reaktionsenthalpie	J/mol	$\Delta_R \bar{G}$ ΔG_m $\Delta_R G_m$ $\Delta R G^m$ ΔG^R_m
ΔG°	Freie Standardreaktionsenthalpie	J	$\Delta_R G^\circ$ ΔG^{R° $\Delta_R G_0$
ΔG^\ominus	molare Freie Standardreaktionsenthalpie	J/mol	$\Delta_R G^\ominus$ $\Delta R G^\ominus_m$ $\Delta_R G_0$
G	Freie Bildungsenthalpie	J	$\Delta_F G$ $\Delta_B G$ ΔG_f ΔG^f

G^\ominus	molare Freie Standardbildungsenthalpie	J/mol	$\Delta_F G^\ominus$ $\Delta_B G^\ominus$ $\Delta_B G^\ominus$ ΔG_f^\ominus ΔG^\ominus
W	Energie	J	E
U	Zellspannung	V	ΔE
U^\ominus	Standardzellspannung	V	ΔE^\ominus ΔE^\ominus
E	Halbzellenpotential	V	E_o φ ε
E^\ominus	Standardhalbzellenpotential	V	E_o E_{oo} E^\ominus φ_o ε_o
z	Ladungszahl	-	
z_{FU}	Anzahl der übertragenen Elektronen bei einem Formelumsatz	-	
Me^{z+}	Metallion mit der Ladung z	-	
ΔS^\ominus	molare Standardreaktionsentropie	J/molK	$\Delta_R S^\ominus$ $\Delta_R S^\ominus_m$ $\Delta_R S_o$

Notwendige Vorkenntnisse der Schüler für diesen Konzeptbaustein

1. Voraussetzung: Damit die Schüler den vorliegenden Konzeptbaustein durchdringen können, sollten einige notwendige Grundlagen aus dem vorherigen Chemie- und Physikunterricht verstanden sein, ggfs. vorher aktiviert werden. Dazu gehört das Energiediagramm zur Darstellung der Energieumwandlung chemischer Reaktionen. Es wird meistens im Zusammenhang mit der „Einführung der chemischen Reaktion“ in Klasse 7 spätestens 8 vermittelt und kann im einfachsten Falle und ohne Aktivierungsenergie wie folgt aussehen (siehe Abb. 68).

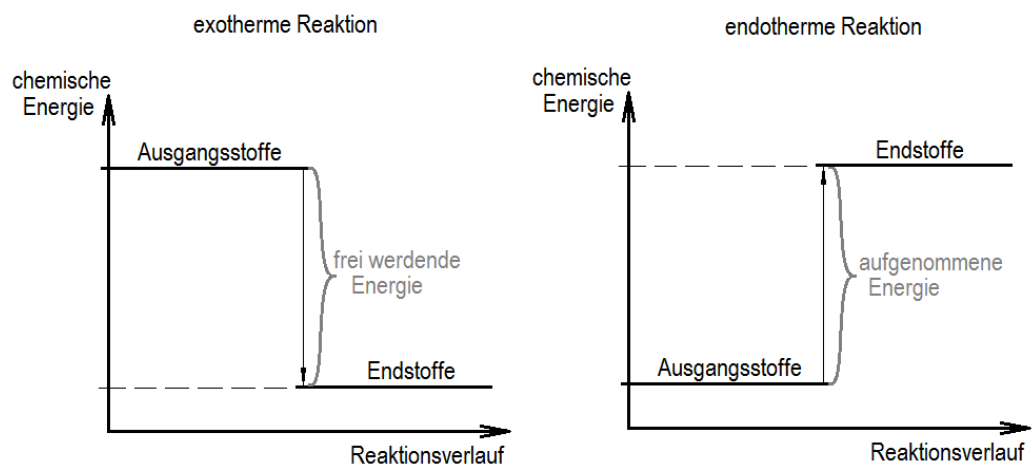


Abbildung 68: Energiediagramme nach [Chemie heute T1, S. 73] und [Chemie 8 MV Gym, S. 132 ff]

Den Schülern sollte in Erinnerung gerufen werden, dass jeder Stoff Chemische Energie in sich speichert. Anhand des bekannten Energiediagramms kann abgeleitet/wiederholt

werden, dass sich die bei einer chemischen Reaktion aufgenommene oder abgegebene Chemische Energie (Chem. Energie) als Differenz rechnerisch ermittelt lässt.

$$\text{Chem. Energie (Reaktion)} = \text{Chem. Energie (Endstoffe)} - \text{Chem. Energie (Ausgangsstoffe)} \quad 25$$

Dass immer die Energie der Ausgangsstoffe von der der Endstoffe subtrahiert wird, wurde vor vielen Jahrzehnten mit der Absicht der globalen Einheitlichkeit der Berechnungen international festgelegt (siehe 1. Konvention unten) und führt automatisch dazu, dass für exotherme Reaktionen negative Energiewerte und für endotherme Reaktionen positive Werte ermittelt werden.

1. Konvention:

Der Anfangszustand wird immer vom Endzustand subtrahiert. („Ende minus Anfang“)

nach [Chemie 8 MV Gym, S. 132; 134]

2. Voraussetzung: Eine weitere wichtige Voraussetzung zum Verständnis dieses Konzeptbausteines ist das kombinierte Faraday'sche Gesetz. Es wurde bereits im 1. Konzeptbaustein (Versuch 18) ausführlich erarbeitet.

$$Q = n \cdot z \cdot F$$

Ausgeschrieben kann es wie folgt lauten: Die physikalische Ladungsmenge (Q) einer Stoffmenge (n) geladener Teilchen (z.B. Anionen, Kationen oder Elektronen) ist das Produkt dieser Stoffmenge und der Ladungs(an)zahl (z), die jedes einzelne Teilchen trägt, multipliziert mit dem „Umrechnungsfaktor von „Chemie auf Physik“ der Faraday-Konstante (F). **Das Faraday'sche Gesetz dient ganz allgemein der Umrechnung von Ladungsmenge (n · z) in Ladungsmenge (Q).**

3. Voraussetzung: Die Schüler müssen die Bedeutung der elektrischen Spannung im Physikunterricht verstanden haben.

Die elektrische Spannung gibt sinngemäß an, wie viel Energie Elektronen in einem Stromkreis haben.

$$U = \frac{W}{Q} = \frac{\text{Energie}}{\text{Ladungsmenge}} = \frac{\text{Energie}}{6,24 \cdot 10^{18} e^-} \triangleq \frac{\text{Energie}}{\text{Elektronenmenge}}$$

²⁵ nach [Chemie 8 MV Gym, S. 132; 134]

Daraus folgt, dass mit einer Spannungsmessung eigentlich eine Energiemenge gemessen wird. Man könnte zu Erklärungszwecken auch **Spannung \triangleq „Elektronenenergie“**²⁶ formulieren. Diese von Galvani'schen Zellen freigesetzte Spannung („Elektronenenergie“) wurde z.B. mit Hilfe des Messmotors (, oder jedes anderen Elektromotors) in deutlich sichtbare Bewegungsenergie umgewandelt (siehe Versuch 28, 2. Konzeptbaustein).

Sind die drei beschriebenen Voraussetzungen auf Schülerseite gegeben, steht der erkenntnisreichen Bearbeitung des folgenden Konzeptbausteines nichts mehr im Wege. Dabei ist zu beachten, dass die Kapitel 14 und 15 die Grundlagen der elektrochemischen Energetik thematisieren, und zwar in einem Umfang, der aus Sicht des Autors für einen Kurs auf grundlegendem Niveau (Grundkurs) vollkommen ausreichend ist. Vertiefende Kenntnisse, wie sie einem Kurs auf höherem Niveau (Leistungskurs) entsprechen, werden in den Kapiteln 16 und 17 behandelt.

²⁶ Der Begriff „Elektronenenergie“ wird in diesem Konzept nicht im physikalisch definierten Sinn verwendet. Vielmehr dient er als Verständnis erleichterndes Synonym für die elektrische Spannung.

14. Auf von HELMHOLTZ' Spuren

Der in diesem Kapitel dargestellte, konzeptionelle Gang ist eine gekürzte Variante des von MELLE [Melle, Diss., 1993, S. 91ff], [Melle 1993] vorgeschlagenen und dem historischen Erkenntnisweg von HERMANN VON HELMHOLTZ nachempfundenen Weges zur Einführung der Freien Enthalpie. (historisch-problemorientiertes Unterrichtsverfahren [Jansen 1986]) MELLE erarbeitet mit ihrem Weg die Grundgrößen und Grundgesetze der Thermodynamik wie z.B. die Enthalpie, die Freie Enthalpie, die Entropie und die Gibbs-Helmholtz-Gleichung mit Hilfe kalorimetrischer und elektrochemischer Messungen auf Leistungskursniveau. [Melle, Diss., 1993, S. 43] Im Unterschied dazu soll im vorliegenden, elektrochemischen Kontext lediglich die Freie Enthalpie von der Chemischen Energie²⁷, möglichst einfach, kurz und ohne die den Schülern bis dahin meist unbekannte kalorimetrische Grundgleichung²⁸, abgegrenzt werden, um mit dieser Größe rechnen zu können. Die Freie Enthalpie wird weder in Hinblick auf Reaktionsrichtungen noch im Zusammenhang mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung interpretiert. Aus diesen Gründen enthält das vorliegende Kapitel nur zwei stark vereinfachte, der vier zu diesem Zweck von MELLE vorgeschlagenen, Experimente. So wurde z.B. die kalorimetrische Messung auf eine einfache Temperaturmessung reduziert. Der prinzipielle Erkenntnisweg ist jedoch dem von MELLE ähnlich.

Überleitung zu Versuch 37: Ausgehend von der dritten Voraussetzung (elektrische Spannung) bietet sich eine Anknüpfungsmöglichkeit, um in das Thema „Quantitative Beziehungen“ einzusteigen. Nach einer kurzen Rekapitulation der behandelten Galvani'schen Zellen (2. Konzeptbaustein) und deren sehr unterschiedlich hohen Zellspannungen („Elektronenenergien“), kann nun im Sinne eines problemorientierten Unterrichtes zusammen mit den Schülern folgende erste Fragestellung sinngemäß formuliert werden:

Einstiegsfrage: Woher bekommen die Elektronen die Energie?

Die Untersuchung startet mit der den Schülern bekannten Zink-Kupfer-Reaktion (Versuch 26a). Der Lehrer gibt jedoch vor, dass der Versuch statt mit einem Zinkblech, wie im bekannten Versuch, mit fein zerteiltem Zinkpulver durchzuführen ist. Dadurch soll ein Effekt „sichtbar“ werden, der bis jetzt kaum beobachtet werden konnte. (hohe Erwartungshaltung schüren → Motivation)

²⁷ Der Begriff „Chemische Energie“ ist in der Schulchemie sehr weit verbreitet, hat aber in der Thermodynamik keine Bedeutung. Er wird in der Schulthermodynamik meist sinngemäß mit Enthalpie (ΔH) übersetzt.

²⁸ Die Elektrochemie wird fast jedem Bundesland vor der Thermodynamik unterrichtet.

Versuch 37: Die direkte Reaktion von Zinkpulver und Kupfer(II)-Ionen

nach [Melle 1993, S. 92]

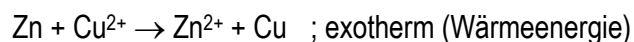
Geräte: 2 40-mL-Schnapsbecher aus Kunststoff (alternativ 1 50-mL-Becherglas), Digitalthermometer mit mind. einer Nachkommastelle (Das Thermometer sollte auch für den Folgeversuch geeignet sein.)

Chemikalien: Kupfer(II)-chlorid-Lösung $c(\text{CuCl}_2) = 1 \text{ mol/L}$, Zinkpulver

Durchführung: 10 mL einer Kupfer(II)-chlorid-Lösung werden in einen Schnapsbecher gegeben, der zur besseren Isolierung in einem weiteren Schnapsbecher steht. In die Lösung wird ein Digitalthermometer getaucht und die Anfangstemperatur der Lösung gemessen und notiert. Anschließend werden ca. 15 g Zinkpulver hinzugegeben, die Lösung mit einem Temperaturmessfühler gerührt und die maximale Temperatur bestimmt. Ist die Messung beendet, kann der innere Becher herausgehoben und die Temperatur von außen mit der Hand gefühlt werden.

Beobachtung: Die Anfangstemperatur betrug ca. 20 °C. Nach Zugabe des Zinkpulvers stieg die Temperatur auf ca. 65°C an.

Deutung: Bei der Redoxreaktion zwischen Zink und Kupfer(II)-Ionen wird freiwerdende Chemische Energie in Wärmeenergie umgewandelt, wodurch sich die Temperatur der Lösung erhöht. Die Reaktionsgleichung kennen die Schüler bereits aus dem 2. Konzeptbaustein.



Praktische Hinweise: Um die Ergebnisse dieses Versuches mit denen des nachfolgenden Versuches vergleichen zu können, sollte das gleiche Thermometer verwendet werden.

Der Versuch kann auch mit Kupfer(II)-sulfat-Lösung durchgeführt werden. Da aber die Realkonzentration (Aktivität) einer 1-mol/L-konzentrierten Kupfer(II)-sulfat-Lösung mit 0,04 mol/L deutlich kleiner als die einer 1-mol/L-konzentrierten Kupfer(II)-chlorid-Lösung mit 0,66 mol/L ist, ist auch die Reaktionsgeschwindigkeit mit Kupfer(II)-sulfat-Lösung viel kleiner und der exotherme Charakter der Reaktion nicht so deutlich wie mit Kupfer(II)-chlorid-Lösung.

Überleitung zu Versuch 38: Die Beobachtungen des Versuches 37 können die Schüler überraschen, vor allem weil sie diese Reaktion schon kennen und man eine so deutliche Temperaturerhöhung eigentlich nicht übersehen kann. Um zu überprüfen ob diese Erwärmung wirklich übersehen wurde, untersuchen die Schüler nochmal die gleiche Reaktion als Galvani'sche Zelle.

Versuch 38: Die getrennte Reaktion von Zink und Kupfer(II)-Ionen (Daniell-Zelle)

(ähnlich Versuch 27a: Zink-Kupfer-Zelle mit Trennwand)

Geräte: 50-mL-Becherglas, 2 Kabel mit Klemmen, Kupferblech, Zinkblech, Leichtlauf-elektromotor, Voltmeter, Pappe, Schere, Digitalthermometer mit mind. einer Nachkommastelle

Chemikalien: Kupfer(II)-chlorid-Lösung $c(\text{CuCl}_2) = 1 \text{ mol/L}$, Zinkchlorid-Lösung $c(\text{ZnCl}_2) = 1 \text{ mol/L}$

Durchführung: Zwei ineinander gestellte Plastik-Schnapsbecher (40 mL) werden durch eine passend geschnittene Pappe in zwei Räume geteilt. In eine Seite werden 10 mL Kupfer(II)-chlorid-Lösung gegeben und schnell danach in die andere Zinkchlorid-Lösung. Anschließend werden ein Kupferstab in die Kupfer(II)-chlorid- und ein Zinkstab in die Zinkchlorid-Lösung gestellt.

Beide Stäbe werden erst mit einem Voltmeter und anschließend mit einem Leichtlauf-elektromotor verbunden. Gleichzeitig wird die Temperatur der Lösungen mit einem Digitalthermometer gemessen.

Beobachtung: Die Spannung beträgt ungefähr 1,1 V und der Rotor des Leichtlauf-elektromotors dreht. Die Temperatur der Lösungen ändert sich langsam um ca. 0,5 °C.²⁹ Die Kupferelektrode überzieht sich mit einem braunen Metallbaum.

Deutung: Die Reaktion ist die gleiche wie im vorherigen Versuch. Diesmal wird die freiwerdende Chemische Energie in zwei Energieformen umgewandelt, in wenig Wärmeenergie und in viel „Elektronenenergie“ (Spannung).



Zusammenfassung und Schlussfolgerungen aus Versuch 37 und 38: Versuch 37 zeigt, dass die Zink-Kupfer-Reaktion exotherm ist. Chemische Energie wird dabei in Wärmeenergie umgewandelt. In Versuch 38 findet die gleich Zink-Kupfer-Reaktion mit dem Unterschied statt, dass diesmal die freiwerdende Chemische Energie in wenig Wärmeenergie und viel „Elektronenenergie“ umgewandelt wird. Die Schüler können daraus schlussfolgern, dass die freiwerdende Chemische Energie in verschiedene Energien umgewandelt werden kann und dass sogar ein Energiemix möglich ist.

²⁹ Für die Erwärmung von 20 mL Reaktionslösung steht rechnerisch eine Energie von ca. 55 J zur Verfügung ($\Delta_R S^\circ \cdot T = \Delta_R H^\circ - \Delta_R G^\circ$; ° = molare Standardgröße; Formelumsatz = 0,01 mol). Geht man näherungsweise davon aus, dass die Reaktionslösung die Dichte (1g/mL) und die spezifische Wärmekapazität (4,2 J/gK) von Wasser hat, dann müsste sich die Reaktionslösung um ca. 0,65 °C erwärmen. Die Erwärmung wird durch die in die Lösung hineinragenden Metallteile verringert (Wärmeabfuhr) und durch die elektrische Widerstandswärme (Ionenreibung) erhöht. Praktisch stellt sich je nach Versuchsaufbau ein Wert zwischen 0,2 °C und 0,5 °C ein.

Die Natur der Chemischen Energie

Um 1847 begann der Naturforscher HERMANN LUDWIG FERDINAND VON HELMHOLTZ die Zink-Kupfer-Reaktion und viele weitere Reaktionen zu untersuchen. Er stellte in fünfundreißig-jähriger mühsamer Arbeit fest:

Die Aufteilung der Chemischen Energie

Die freiwerdende Chemische Energie einer Reaktion setzt sich immer aus zwei Teilen zusammen. Ein Teil kann frei in verschiedene Energieformen umgewandelt werden (Freie Reaktionsenthalpie, ΔG). Der andere Teil ist an die Umwandlung in Wärmeenergie gebunden (Gebundene Wärmeenergie).³⁰

Schreibt man diesen Zusammenhang als mathematische Gleichung könnte das wie folgt aussehen:

$$\text{freiwerdende Che. Energie} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Freie Reaktionsenthalpie} \\ \text{Wärmeenergie oder} \\ \text{Lichtenergie oder} \\ \text{„Elektronenenergie“} \end{array} \right\} + \text{Gebundene Wärmeenergie} \quad ^{31}$$

Misst man die Größe der Teile der freiwerdenden Chemischen Energie verschiedener Reaktionen, dann kann man feststellen, dass die freiwerdende Energiemenge und die Größen ihrer Anteile sehr stark variieren können (siehe Abb. 69).

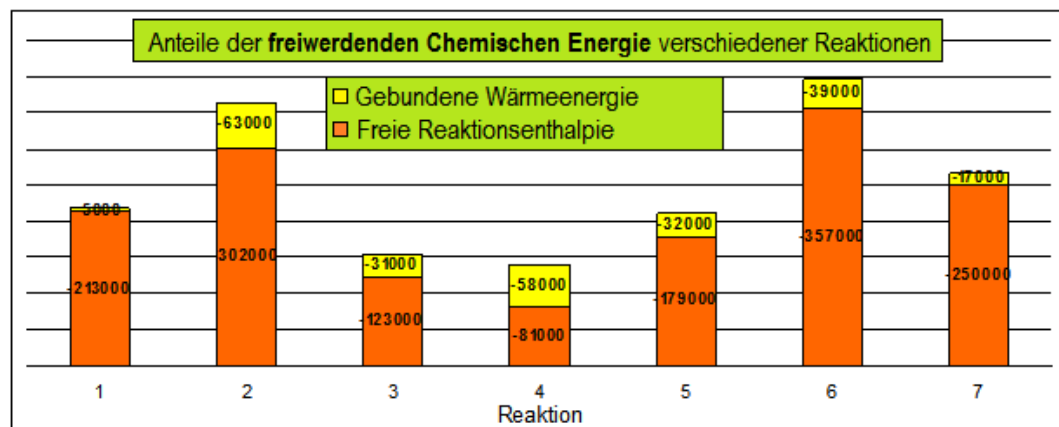


Abbildung 69: Anteile der freiwerdenden Chemischen Energie bei verschiedenen Reaktionen; alle Zahlenwerte haben die Einheit J/mol(FU) ; Die Zahlenangaben haben nach der 1. Konvention (siehe oben) ein negatives Vorzeichen.

³⁰ Interpretation des Autors der historischen Formulierung nach [Melle, Diss., 1993, S. 107]

³¹ Dahinter steckt natürlich die Gibbs-Helmholtz-Gleichung: $\Delta_R H = \Delta_R G + T \Delta_R S$

Reaktionen:

1. $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$
2. $\text{Zn} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Ag}$
3. $\text{Zn} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Pb}$
4. $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}$
5. $\text{Pb} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{Ag}$
6. $\text{Zn} + 2\text{Br}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Br}_2$
7. $\text{Zn} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{I}_2$

Die beobachteten Energieumwandlungen der Versuche 37 und 38 können mit Hilfe dieser Erkenntnisse erklärt werden:

Die freiwerdende Chemische Energie der Zink-Kupfer-Reaktion (1. Rkt.) hat nur einen sehr kleinen Teil an Gebundener Wärmeenergie, aber eine große Freie Reaktionsenthalpie (siehe Abb. 69). In Versuch 37 wurden beide Energieteile als Wärmeenergie abgegeben, welche die Lösung stark erwärmte. Dagegen wurde in Versuch 38 die relativ große Freie Reaktionsenthalpie in „Elektronenenergie“ (Spannung) umgewandelt und nur die kleine Gebundene Wärmeenergiemenge führte zu einer leichten Erwärmung der Lösung.

Stellt man den Schülern die Frage: „Welche der in Abb. 69 dargestellten Reaktionen ist am besten für die Erzeugung einer hohen Spannung geeignet?“, sollte die Antwort „Reaktion 6“ lauten, denn sie hat die größte Freie Reaktionsenthalpie.³²

An diesem kleinen Beispiel zeigt sich sehr deutlich, dass allein die Freie Reaktionsenthalpie für die Elektrochemie von großer Bedeutung ist, da nur sie in „Elektronenenergie“ umgewandelt werden kann.

Rückgriff auf die Einstiegsfrage: Die Schüler sollten nun in der Lage sein die Einstiegsfrage, „Woher bekommen die Elektronen die Energie?“ zu beantworten.

Antwort: Die Elektronen bekommen ihre Energie durch Umwandlung der Freien Reaktionsenthalpie (Formelzeichen ΔG). Sie ist neben der Gebundenen Wärmeenergie ein Teil der freiwerdenden Chemischen Energie von Reaktionen und ist im Gegensatz zur Gebundenen Wärmeenergie frei in andere Energieformen umwandelbar.

Berechnung von Standardzellspannungen

Die Schüler können in Abbildung 69 gut erkennen, dass sich die Freien Reaktionsenthalpien verschiedener Reaktionen in ihrer Größe sehr stark unterscheiden. Es gibt

³² Reaktion 6 würde mit 1-molaren Lösungen eine Zellspannung von etwa 1,8 V zeigen.

demnach gut und schlecht geeignete Reaktionen für leistungsstarke Batterien. Die Erfahrungen der Fruchtspannungsreihe und des Zellenbaus aus Alltagsmaterialien (2. Konzeptbaustein) haben gezeigt, dass es sehr mühsam sein kann solche Reaktionen mit möglichst hoher Zellspannung zu finden. Die Kombinationsmöglichkeiten von Reaktionspartnern sind schier unendlich und man braucht die Chemikalien, die entsprechenden Elektroden, die Elektrolytbrücken, die Messgeräte und so weiter. Deshalb sollte den Schülern verständlich sein, dass man schon früh dazu übergegangen ist, die Zellspannungen von Galvani'schen Zellen zu berechnen, um herauszufinden welche Zellen sich zu bauen lohnen.

Die Herangehensweise an die Berechnung der Zellspannung kann man sich als, der Entstehung der Zellspannung in der Galvani'schen Zelle, nachempfunden vorstellen.

Berechnung der Zellspannung

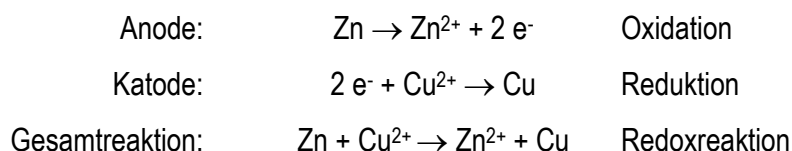
Die Zellspannung ist das Ergebnis der Übertragung von Freien Reaktionsenthalpie (ΔG) auf die bei der Reaktion ausgetauschte Elektronenmenge (Ladungsmenge Q). Mathematisch formuliert sieht das wie folgt aus:

$$U = - \frac{\Delta G}{Q} \triangleq \frac{\Delta G}{\text{ausgetauschte Elektronenmenge}}$$

Fachlicher Hinweis: Das Minus-Zeichen wurde 1953 von Elektrochemikern in Stockholm beschlossen [deBethune 1955]. Es ist die Folge der Festlegung, dass Zellspannungen immer positiv sein sollen. Da nach der 1. Konvention freiwerdende Energien ein negatives Vorzeichen haben, wären Zellspannungen sonst immer negativ. Sollte die errechnete Zellspannung doch einmal negativ sein, bedeutet das nur, dass die Anschlüsse des Voltmeters gewechselt werden müssen.

Berechnung der Standardzellspannung im Detail am Beispiel der Zink-Kupfer-Reaktion

a) Die Reaktionsgleichung:



b) Die ausgetauschte Elektronenmenge (als Ladungsmenge Q):

Jedes Mal, wenn die oben stehende Gesamtgleichung abläuft, also ein Zink-Atom zu einem Zink-Ion oxidiert und ein Kupfer-Ion zu einem Kupfer-Atom reduziert wird, werden dazu 2 Elektronen ausgetauscht. Läuft die Reaktion 100-mal ab werden 200 Elektronen ausgetauscht. Läuft die Reaktion 1-mol-mal ab, also $6 \cdot 10^{23}$ -mal, werden $1 \text{ mol} \cdot 2$ Elektronen ausgetauscht. Die Zahl der Reaktionsabläufe wird fachsprachlich als „Formelumsatz“ (n_{FU}) in der Einheit [mol] angegeben.³³

Formelumsatz (n_{FU}) · Ladungszahl (z) = ausgetauschte Elektronenmenge (n_e)

$$n_{\text{FU}} \cdot z = n_e$$

Beispiele: Reagieren 1,5 mol Zink mit 1,5 mol Kupfer(II)-Ionen nach folgender Reaktionsgleichung: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$; $z = 2$, dann läuft die Reaktion 1,5-mol-mal ab, $n_{\text{FU}} = 1,5 \text{ mol}$. Die ausgetauschte Elektronenmenge ist entsprechend $n_e = 1,5 \text{ mol} \cdot 2 = 3 \text{ mol}$.

Reagieren dagegen 1,5 mol Zink mit 1,5 mol Silber-Ionen nach folgender Reaktionsgleichung: $\text{Zn} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Ag}$; $z = 2$, findet die Reaktion nur 0,75-mol-mal statt, weil pro Reaktion 2 Silber-Ionen notwendig sind, $n_{\text{FU}} = 0,75 \text{ mol}$. Zink liegt mit 0,75 mol im Überschuss vor. Die ausgetauschte Elektronenmenge ist entsprechend $n_e = 0,75 \text{ mol} \cdot 2 = 1,5 \text{ mol}$.

Da die Elektronenmenge, wie bereits erklärt wurde (Versuch 18, 1. Konzeptbaustein), als Ladungsmenge Q angegeben wird, muss sie mit Hilfe der Faraday-Konstanten F umgerechnet werden.

$$n_{\text{FU}} \cdot z \cdot F = Q \quad (\text{kombiniertes Faraday'sches Gesetz})$$

Fügt man diese Berechnung in die obige Gleichung ein ergibt sich:

$$U = - \frac{\Delta G}{Q} = - \frac{\Delta G}{n_{\text{FU}} \cdot z \cdot F}$$

In Tabellenwerken wurde $\Delta G/n_{\text{FU}}$ schon zu $\Delta \bar{G}$ zusammengefasst. Das „ $\bar{}$ “ bedeutet demnach, dass es sich nun um die Freie Reaktionsenthalpie von 1 mol Formelumsätzen handelt, man spricht von der „molaren Freien Reaktionsenthalpie“ $\Delta \bar{G}$ mit der Einheit J/mol. Weil die molare Freie Reaktionsenthalpie, wie viele andere Größen, für Elektrochemiker von größter Bedeutung ist, muss sie international vergleichbar sein. Dazu wurde festgelegt, dass sie überall auf der Welt unter gleichen Versuchsbedingungen gemessen wird.

³³ Wichtig: Es wurde vereinbart, dass der Formelumsatz immer die Reaktion mit der kleinsten, ganzzahligen Stöchiometrie „zählt“, also:
 $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ nicht $2 \text{Zn} + 2 \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2 \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Cu}$!

2. Konvention: (Die Standardbedingungen)

Die Messungen werden bei einer Temperatur von 25 °C und bei normalem Luftdruck (1 atm, Atmosphäre) durchgeführt. Alle beteiligten Ionen werden als 1-mol/L-konzentrierten Ionen-Lösungen verwendet ³⁴ und sollten Gase wie Wasserstoff an der zu vermessenden Reaktion beteiligt sein, so sollen diese statt der Luft einen Druck von 1 atm haben. Alle Messwerte, die bei diesen sogenannten Standardbedingungen ermittelt werden, werden mit einem „°“ gekennzeichnet und heißen Standardwerte.

Standardbedingungen: T = 25 °C; p = 1 atm; c = 1 mol/L

Misst man die molaren Freien Reaktionsenthalpie $\Delta\bar{G}$ bei Standardbedingungen, wie es die 2. Konvention vorschreibt, dann ändert sich ihre Bezeichnung in „molare Frei Standardreaktionsenthalpie“ ΔG^\ominus (mit der Einheit J/mol). Setzt man diese in die obige Zellspannungsberechnung ein, erhält man folgende, endgültige Gleichung:

$$U^\ominus = - \frac{\Delta G^\ominus}{z \cdot F} \triangleq \frac{\text{Freie Standardreaktionsenthalpie}}{\text{ausgetauschte Elektronenmenge}}$$

Die Zellspannung U wird durch die molare Freie Standardreaktionsenthalpie zur Standardzellspannung U^\ominus .

- c) Die molare Freie Standardreaktionsenthalpie für die Umsetzung von Kupfer-Ionen mit Zink kann Abbildung 69 (siehe S. 17) entnommen werden und beträgt $\Delta G^\ominus = -213000$ J/mol.

- d) Die Lösung:

$$U^\ominus = - \frac{(-213000 \text{ J/mol})}{2 \cdot 96500 \text{ C/mol}} = 1,10 \frac{\text{J}}{\text{C}} = 1,10 \text{ V}$$

Baut man aus der Zink-Kupfer-Reaktion eine Galvani'sche Zelle, wie es im 2. Konzeptbaustein ausführlich geübt wurde, und verwendet Kupfer(II)- und Zink-Ionen-Lösungen mit einer Konzentration von 1 mol/L, wie es die 2. Konvention vorschreibt, dann misst man bei 25 °C an den Elektroden eine Standardzellspannung von 1,10 V.

³⁴

Genaugenommen müssen die Ionen in Lösung eine Einzelionenaktivität von 1 mol/L aufweisen. Didaktisch reduziert kann jedoch von der Konzentration gesprochen werden.

Didaktische Anmerkung: Zur Bestätigung der Rechnung sollte abschließend eine Standard-Daniell-Zelle aufgebaut und die Zellspannung demonstriert werden. Die Standardbedingungen fordern, dass auch die Zink-Elektrode in einer Zink-Ionen-Lösung 1-molarer Konzentration steht. Die Notwendigkeit dieser Forderung und die Funktion der Zink-Ionen-Lösung werden evtl. zu Schülerfragen führen. Den Schülern kann dann erklärt werden, dass die Halbzellen-Lösungen noch Gegenstand eingehender Untersuchungen sein werden und an dieser Stelle zu weit führen würden (Anknüpfungsmöglichkeit an Kapitel 16. Konzentrationsabhängigkeit des Halbzellenpotentials).

Die Berechnung der Standardzellspannung sollte unbedingt geübt werden, um die Rechnung und die Überlegungen dahinter zu festigen. Die Werte für ΔG^\ominus müssen noch vorgegeben werden. Sie können z.B. Abbildung 69 entnommen werden.

Berechnung der molaren Freien Standardreaktionsenthalpie

Für Galvani'sche Zellen können im Prinzip alle denkbaren Redoxreaktionen verwendet werden. Für wenige Reaktionen ist ΔG^\ominus in Fachbüchern gegeben. Mit ΔG^\ominus ist es leicht die Standardzellspannung von Galvani'schen Zelle zu berechnen, aber wie kann ΔG^\ominus für die Reaktionen ermittelt werden deren Werte nicht tabelliert sind? Dieser Frage wird nun nachgegangen.

Die Schüler wissen bereits, dass jeder einzelne Stoff Chemische Energie in sich „trägt“ (Voraussetzungen 1). Es sollte sie daher nicht überraschen, dass sich auch diese aus zwei Teilen, der Freien Enthalpie und der Gebundenen Wärmeenergie, zusammensetzt. Bestimmt man die Freie Enthalpie eines Mols eines einzelnen Stoffes bei Standardbedingungen (2. Konvention) erhält man die „molare Freie Standardbildungsenthalpie“ G^\ominus dieses Stoffes in der Einheit J/mol. Sie wurde von vielen Feststoffen, Ionen-Lösungen und Gasen bestimmt und tabelliert (siehe Tabelle 6).

Stoff	G^\ominus / J/mol
Cu	0
Cu ²⁺ in 1-mol/L-konzentrierter, wässriger Lösung	65500
Zn	0
Zn ²⁺ in 1-mol/L-konzentrierter, wässriger Lösung	-147100
Ag	0
Ag ⁺ in 1-mol/L-konzentrierter, wässriger Lösung	77100

Tabelle 7: molare Freie Standardbildungsenthalpien ausgewählter Stoffe [Handbook, S. 5-66] ³⁵

³⁵ Die molaren Freien Standardbildungsenthalpien der Elemente wurden nach einer Konvention 0 J/mol gesetzt.

Um die molare Freie Standardreaktionsenthalpie ΔG^\ominus beliebiger Reaktionen zu berechnen, muss nach der 1. Konvention nur die Differenz der molaren Freien Standardbildungsenthalpien der Reaktionsprodukte und der Reaktionsedukten gebildet werden.



$$\Delta G^\ominus = G^\ominus(\text{Produkte}) - G^\ominus(\text{Edukte})$$

$$\Delta G^\ominus = [G^\ominus(\text{Zn}^{2+}) + G^\ominus(\text{Cu})] - [G^\ominus(\text{Zn}) + G^\ominus(\text{Cu}^{2+})]$$

$$\Delta G^\ominus = [-147100 \text{ J/mol} + 0 \text{ J/mol}] - [0 \text{ J/mol} + 65500 \text{ J/mol}]$$

$$\underline{\underline{\Delta G^\ominus \approx -212600 \text{ J/mol}}}$$

Wichtige Rechenregel:

Die Stöchiometrie wird von der Reaktionsgleichung direkt in die Rechnung übertragen.



$$\Delta G^\ominus = [G^\ominus(\text{Zn}^{2+}) + 2 G^\ominus(\text{Ag})] - [G^\ominus(\text{Zn}) + 2 G^\ominus(\text{Ag}^+)]$$

$$\Delta G^\ominus = [-147100 \text{ J/mol} + 0 \text{ J/mol}] - [0 \text{ J/mol} + 154200 \text{ J/mol}]$$

$$\underline{\underline{\Delta G^\ominus \approx -301300 \text{ J/mol}}}$$


Didaktische Anmerkung: Die Berechnung der molaren Freien Standardreaktionsenthalpie sollte unbedingt an einigen Beispielen geübt werden. Den Schülern könnten Reaktionsgleichungen vorgegeben werden, deren Standardzellspannungen sie unter Zuhilfenahme eines Tafelwerkes ³⁶ selbständig berechnen. Die Reaktionen könnten im besten Falle so gewählt werden, dass die Schüler anschließend in Kleingruppen ihre Ergebnisse praktisch überprüfen können.

³⁶ Eine sehr ausführliche Zusammenstellung molare Freie Standardbildungsenthalpie-Werte findet sich unter [Job-Stiftung]. In der dortigen Liste werden „chemische Potentiale (μ)“ von 1300 Reinstoffen und 1-molaren, reinen, wässrigen Lösungen angegeben. Diese chemischen Potentiale für Reinstoffe und 1-molaren Lösungen sind thermodynamisch exakt gleich den molaren Freien Standardbildungsenthalpien und können für entsprechende Rechnungen genutzt werden.

Die Berechnung der molaren Freien Standardreaktionsenthalpie wird traditionell nicht in der Schul-Elektrochemie praktiziert. Trotzdem ist sie an dieser Stelle keine Zeitverschwendung. Im schlimmsten Falle ist sie nur eine Vorwegnahme dessen, was im darauffolgenden Themengebiet „allgemeine Thermodynamik“ sowieso durchexerziert wird. Doch zusätzlich können Schüler durch diese „kleine“ Vorwegnahme die Standardzellspannungen beliebiger Galvani'scher Zellen (auch außerhalb der Standardspannungsreihe!) auf einem relativ transparenten Weg berechnen.

Fachlicher Hinweis: Die Standardzellspannung ist Teil der Nernst'schen Gleichung zur Berechnung der konzentrationsabhängigen Zellspannung:

$$U = U^{\circ} + \frac{0,059V}{2} \lg \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c(\text{Zn}^{2+})}$$



Zellspannung bei Standardbedingungen Korrektur für Nicht-Standardbedingungen

Die Schüler sind nun in der Lage, aus der „molaren Freien Standardreaktionsenthalpie“ (ΔG^{\ominus}) auf einfachste Weise die Standardzellspannung (U°) beliebiger Zellen zu berechnen, womit bereits der erste Teil der Nernst'schen Gleichung „steht“ und was für Grundkurse aus Sicht des Autors vollkommen ausreichend ist. Der zweite „Korrektur“-Teil wird im 16. Kapitel erarbeitet und ist vom Autor für Kurse auf höherem Niveau (Leistungskurs) gedacht.

Im Folgenden wird gezeigt, wie die Berechnung der Standardzellspannung noch weiter vereinfacht wurde.

15. Wenn's mal schnell gehen muss - die Standardspannungsreihe!

Nachdem die Berechnung von Standardzellspannungen einiger ausgewählter Galvani'scher Zellen geübt wurde, haben die Schüler erfahren wie zeitaufwendig diese Rechnungen sein können. Vor allem dann, wenn die notwendigen molaren Freien Standardbildungsenthalpien erst mühsam in Tabellenwerken oder dem Internet gesucht werden müssen. In diesem Kapitel wird den Schülern eine weitere Vereinfachung der Berechnung von Standardzellspannungen nahe gebracht, die darüber hinaus viele wichtige Informationen enthält.

Der Einstieg könnte ein kleiner Wettbewerb sein, in dem die Standardzellspannung einer vorgegebenen Galvani'schen Zelle in Partnerarbeit auf Zeit berechnet wird. Wenn die geforderte Reaktionsgleichung erst ausgeglichen, dann die Ladungszahl z bestimmt und die entsprechenden Standardenthalpien nachgeschlagen werden müssen, dann wird die Berechnung mehrere Minuten dauern. Anstatt dann die Lösung zu verkünden, könnte die „Natur“ der Schiedsrichter sein, indem die Zellspannung real demonstriert und mit den errechneten Werten verglichen wird. Das schnellste, richtige Ergebnis gewinnt natürlich. Am Ende des Kapitels könnte ein erneuter Wettkampf, mit wahrscheinlich deutlich schnelleren Ergebnissen, stattfinden. Den Schüler sollen auf diese Weise die Bemühungen der „alten“ Elektrochemiker, eine Abkürzung zu finden, nachvollziehen können.

(Die Idee dieser Abkürzung sollte zum leichteren Verständnis unbedingt an einer bekannten Galvani'schen Zelle erläutert werden.)

Die „Abkürzung“

Aus der bekannten Reaktion $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ baut man eine Galvani'sche Zelle nach der 2. Konvention unter Standardbedingungen (siehe Abb. 70). Sie besteht aus zwei Halbzellen (siehe 2. Konzeptbaustein, Kapitel 11 „Grundaufbau der Galvani'schen Zelle“), die man unter diesen Bedingungen auch Standardhalbzellen nennen könnte.

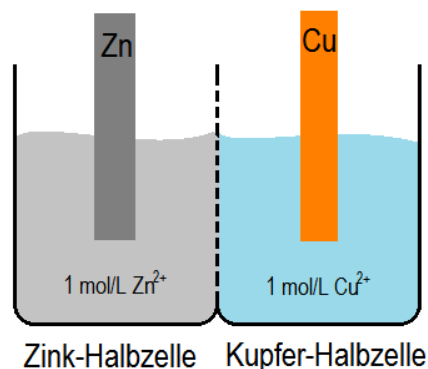


Abbildung 70: Zink-Kupfer-Zelle

Die Standardzellspannung dieser Zelle errechnet sich nach bekanntem Schema wie folgt:

$$U^{\circ} = - \frac{\Delta G^{\circ}}{2 \cdot F} = - \frac{\{G^{\circ}(\text{Zn}^{2+}) + G^{\circ}(\text{Cu})\} - \{G^{\circ}(\text{Zn}) + G^{\circ}(\text{Cu}^{2+})\}}{2 \cdot F}$$

$$U^{\circ} = \frac{- G^{\circ}(\text{Zn}^{2+}) - G^{\circ}(\text{Cu}) + G^{\circ}(\text{Zn}) + G^{\circ}(\text{Cu}^{2+})}{2 \cdot F}$$

Genauso wie sich die oben dargestellte Galvani'sche Zelle (Abb. 70) in zwei Halbzellen teilen lässt, lässt sich auch ihre Berechnung teilen, indem die zu einer Halbzelle gehörenden Stoffe zusammen gefasst werden.

$$U^{\circ} = \frac{G^{\circ}(\text{Cu}^{2+}) - G^{\circ}(\text{Cu})}{2 \cdot F} + \frac{- G^{\circ}(\text{Zn}^{2+}) + G^{\circ}(\text{Zn})}{2 \cdot F}$$

$$U^{\circ} = \underbrace{\frac{G^{\circ}(\text{Cu}^{2+}) - G^{\circ}(\text{Cu})}{2 \cdot F}}_{\text{Katoden-Halbzelle}} - \underbrace{\frac{G^{\circ}(\text{Zn}^{2+}) - G^{\circ}(\text{Zn})}{2 \cdot F}}_{\text{Anoden-Halbzelle}}$$

in Worten: „die freie Enthalpie der Katoden-Halbzelle minus die frei Enthalpie der Anoden-Halbzelle“

Die einzelnen Halbzellen-Terme werden Standardhalbzellenpotentiale E° genannt, sie haben die Einheit Volt.³⁷

$$U^{\circ} = E^{\circ}(\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}) - E^{\circ}(\text{Zn}|\text{Zn}^{2+})$$

Die Standardhalbzellenpotentiale wurden von zahlreichen Halbzellen ermittelt und in der sogenannten Standardspannungsreihe dargestellt (siehe Tabelle 7).

³⁷ Es könnte an dieser Stelle die prinzipielle Unmessbarkeit absoluter Halbzellenpotential diskutiert werden.

Die Standardspannungsreihe (Auszug)

Halbzellsymbol	Halbzelle reduzierte Form \rightleftharpoons oxidierte Form	Standardhalb- zellpotential E° / V
Li/Li ⁺	$Li \rightleftharpoons Li^+ + e^-$	- 3,04
Na/Na ⁺	$Na \rightleftharpoons Na^+ + e^-$	- 2,71
Mg/Mg ²⁺	$Mg \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2 e^-$	- 2,36
Al/Al ³⁺	$Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 3 e^-$	- 1,66
(Pt)H ₂ , OH ⁻ H ₂ O	$H_2 + 2 OH^- \rightleftharpoons 2 H_2O + 2 e^-$	- 0,83
Zn/Zn ²⁺	$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2 e^-$	- 0,76
Fe/Fe ²⁺	$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2 e^-$	- 0,41
Pb, SO ₄ ²⁻ PbSO ₄ (Pb)	$Pb + SO_4^{2-} \rightleftharpoons PbSO_4 + 2 e^-$	- 0,36
Fe/Fe ³⁺	$Fe \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3 e^-$	- 0,02
(Pt)H ₂ H ₃ O ⁺	$H_2 + 2 H_2O \rightleftharpoons 2 H_3O^+ + 2 e^-$	$\pm 0,00$
Ag, Cl ⁻ AgCl(Ag)	$Ag + Cl^- \rightleftharpoons AgCl + e^-$	+ 0,22
Cu/Cu ²⁺	$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2 e^-$	+ 0,35
OH ⁻ O ₂ (Pt)	$4 OH^- \rightleftharpoons O_2 + 2 H_2O + 4 e^-$	+ 0,40
Cu/Cu ⁺	$Cu \rightleftharpoons Cu^+ + e^-$	+ 0,52
Fe ²⁺ Fe ³⁺	$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$	+ 0,77
Ag/Ag ⁺	$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$	+ 0,80
H ₂ O O ₂ (Pt), H ₃ O ⁺	$6 H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4 H_3O^+ + 4 e^-$	+ 1,23
Cl ⁻ Cl ₂ (Pt)	$2 Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2 e^-$	+ 1,36
(Pb)PbSO ₄ PbO ₂ (Pb), H ₃ O ⁺ , SO ₄ ²⁻	$PbSO_4 + 6 H_2O \rightleftharpoons PbO_2 + 4 H_3O^+ + SO_4^{2-} + 2 e^-$	+ 1,69
F ⁻ F ₂ (Pt)	$2 F^- \rightleftharpoons F_2 + 2 e^-$	+ 2,87

Tabelle 8: Standardspannungsreihe nach [Handbook, S. 8-20] [Hamann 2005, S. 93] [Riedel 1999, S. 350] [Tafelwerk 1996, S.102 ff]; kursiv gedruckt Potentiale sind pH-abhängig

Zwei Dinge müssen beim Umgang mit der Standardspannungsreihe beachtet werden.

- Sie gilt nur für Standardbedingungen (siehe 2. Konvention). Demnach haben alle in den Halbzellen vorhandenen Ionen immer die Konzentration 1 mol/L. Das ist wichtig, will man Zellen auf dieser Grundlage nachbauen. ³⁸
- Bei der Berechnung von Zellspannungen muss eine 3. Konvention beachtet werden.

³⁸

Genaugenommen ist das jedoch nie exakt möglich, da, wie oben bereits angemerkt, die Ionen in den entsprechenden Lösungen Einzelionenaktivitäten von 1 mol/L haben müssten, welche aber nicht willentlich eingestellt werden können.

3. Konvention:

Es muss immer das Anoden-Halbzellenpotential vom Katoden-Halbzellenpotential subtrahiert werden. [deBethune 1955] [Moore 1990, S. 432 ff]

$$U^{\circ} = E^{\circ}(\text{Katode}) - E^{\circ}(\text{Anode})$$

Didaktische Anmerkung: Eine Merkhilfe für die 3. Konvention könnte die Verbindung zur 1. Konvention „Ende minus Anfang“ sein. Der Elektronenfluss der Galvani'schen Zelle hat sein Ende an der Katode und seinen Anfang an der Anode. Oder, „Ende minus Anfang“ und „Katode minus Anode“.

Den Schülern wird auffallen, dass im Zentrum der Standardspannungsreihe die Wasserstoff-Halbzelle ($\text{pH} = 0$) steht, deren Standardhalbzellenpotential 0,00 V beträgt. Die Funktion dieser Halbzelle haben sie bereits im 2. Konzeptbaustein (Kapitel 12, Versuch 28, 29) anhand selbstgebauter Galvani'scher Zellen, unter anderem aus Früchten, erfahren. Sie standen vor der Aufgabe, einzelne Halbzellen bezüglich ihrer Oxidations- oder Reduktionsfähigkeit bewerten zu müssen. Dies gelang nur, wenn eine willkürliche Halbzelle als Referenz (0,00 V) vereinbart wurde. Gegen diese Halbzelle wurden dann die übrigen gemessen.

Vor einem analogen Problem standen vor vielen Jahrzehnten die Elektrochemiker. Sie einigten sich international auf die Standard-Wasserstoff-Halbzelle als Referenz für alle denkbaren Halbzellen.

(Die Behandlung der Wasserstoff-Halbzelle kann an dieser Stelle oder in Kapitel 16 erfolgen (siehe dort).

Fachlicher Hinweis: Die Standard-Wasserstoff-Halbzelle existiert real nicht, da man keine Lösung mit der geforderten H_3O^+ -Aktivität von 1 mol/L herstellen kann. Man kann näherungsweise gegen eine sogenannte Normal-Wasserstoff-Halbzelle messen. Diese hat eine H_3O^+ -Konzentration von 1 mol/L (1-normale-Lösung) und liefert deshalb Werte, die weder mit den theoretischen Standardhalbzellenpotentialen der Standardspannungsreihe, noch mit realen Halbzellenpotentialen im Labor exakt übereinstimmen. Sie liefert Näherungswerte, deren Abweichungen vom Standardzustand allerdings unbekannt sind. Generell ergibt auch die Standardspannungsreihe immer nur Richtwerte für die Praxis, weil man in der Praxis exakte Ionenaktivitäten (für den Standardzustand 1 mol/L) weder einstellen noch messen kann. Zusätzlich gibt es noch weitere Störgrößen, die die exakte Standardmessung unmöglich machen.

Hinweise zur Vertiefung der Standardspannungsreihe

Es gibt zahlreiche Themen die sich zur Vertiefung der Standardspannungsreihe eignen. Den Schülern soll dabei die vielfältige Anwendbarkeit der Standardspannungsreihe verdeutlicht werden. Da die Themen durch die diversen bundesweiten Curricula der Gymnasialen Oberstufe kaum vorgeschrieben werden, ergibt sich ein großer Spielraum für die schulinternen Vorgaben in Einklang mit den eingeführten Schulbüchern und den Neigungen der einzelnen Lehrkraft. Um dem Rechnung zu tragen, werden im Folgenden nur kurze Anregungen für passende Themen, alle klassisch, aus Sicht des Autors dargestellt.

Das Zellsymbol

An der Standardspannungsreihe fällt auf, dass es eine bestimmte Schreibweise für Halbzellen gibt. Die Regeln dieser Schreibweise wurden international festgelegt und können mit den Schülern geübt werden. Sie sind für die spätere Behandlung der Nernst'schen Gleichung sehr praktisch. Die Regeln finden sich in den Chemieschulbüchern der Gymnasialen Oberstufe, werden aber auch im Folgenden kurz zusammengestellt:

Halbzellsymbol: (siehe Tabelle 8) nach [Moore 1990, S.431 ff]

- Links steht immer die reduzierte Form z.B. H_2 ,
- rechts immer die oxidierte Form z.B. H_3O^+ ,
- beide werden durch einen senkrechten Strich (Phasengrenze) getrennt $H_2|H_3O^+$.
- Bei Gasen und nichtleitenden Feststoffen wird das elektronenleitende Material in Klammern gesetzt z.B. $(Pt)H_2|H_3O^+$.
- Andere, an der Halbzellreaktion beteiligte, Stoffe werden durch ein Komma getrennt auf der entsprechenden oxidierten oder reduzierten Seite ergänzt.

z.B. $(Pb)PbSO_4|PbO_2(Pb), H_3O^+, SO_4^{2-}$

Zellsymbol: nach [Moore 1990, S.431 ff]

Das Zellsymbol beschreibt kurz den Aufbau der Galvani'schen Zelle mit linksstehender Anoden-Halbzelle. Der äußere Strom muss von links rechts fließen.

- allgemein wird das Zellsymbol wie folgt aufgestellt:

Anoden-Halbzellsymbol | Elektrolytverbindung | umgekehrtes Katoden-Halbzellsymbol

- Die Metallableitungen stehen immer außen.
- Für die Elektrolytverbindung wird der Brückenelektrolyt z.B. $| KCl |$ oder, bei direktem Kontakt der Halbzellelektrolyte, ein Doppelstrich gesetzt $||$.

z.B. $(Pt)H_2|H_3O^+||Cu^{2+}|Cu$ oder mit KCl-Elektrolyt-Brücke: $(Pt)H_2|H_3O^+|KCl|Cu^{2+}|Cu$

Die „Stärke“ von Oxidations- und Reduktionsmitteln

(Rückgriff auf die Redoxreihe)

Die Begriffe Oxidations- (OxM) und Reduktionsmittel (RedM) werden im Zusammenhang mit Redoxreaktionen in der Sekundarstufe 1 eingeführt. Ihre „Stärke“ relativ zueinander kann in der sogenannten Redoxreihe dargestellt werden, deren prinzipielle Ähnlichkeiten und Unterschiede zur Standardspannungsreihe mit den Schülern diskutiert werden können (siehe dazu [Flint 2005]). Es können, noch genauer als mit der Redoxreihe, Reaktionstendenzen und die Größe daraus resultierender Energieumwandlungen vorhergesagt werden (starkes RedM reagiert mit starkem OxM, links oben mit rechts unten in der Spannungsreihe). Eine Anwendung könnte die Vorhersage von Fleckentfernungen mit bestimmten Reinigungsmitteln sein.

Da die Standardspannungsreihe aus der Freien Reaktionsenthalpie abgeleitet wurde (siehe oben), könnte die Freiwilligkeit von Reaktionen, im Hinblick auf das Thema Thermodynamik, bereits mit der Abgabe von Freier Reaktionsenthalpie in Beziehung gebracht werden. In Relation zur Redoxreihe muss natürlich immer der Unterschied, mit und ohne Elektrolytlösung, hervorgehoben werden. Die prinzipiellen, energetischen Aussagen sind jedoch problemlos übertragbar.

Das elektrochemische Fenster von Wasser

Das elektrochemische Fenster von Wasser ist die Spannung zwischen den Halbzellenpotential $(\text{Pt})\text{H}_2|\text{H}_3\text{O}^+$ und $\text{H}_2\text{O}|\text{O}_2(\text{Pt}),\text{H}_3\text{O}^+$. Es beträgt im Standardzustand 1,23 V (siehe Tabelle 7) und sagt aus, dass bei Elektrolysen in wässrigen Lösungen mit Spannungen über 1,23 V an der Anode auch Sauerstoff und an der Katode auch Wasserstoff entwickelt wird, zusätzlich zu anderen möglichen Umsetzungen. Die praktischen Folgen sind bedeutend:

- Elektrolysen, in denen aus wirtschaftlichen Gründen keine Energie in die Zersetzung des Lösungsmittels Wasser investiert werden soll, sind theoretisch nur bis zu einer maximalen Spannung von 1,23 V möglich.
- Stoffe deren Halbzellenpotentiale außerhalb der Halbzellenpotentiale von Wasser liegen, können elektrolytisch nicht aus wässrigen Salzlösungen dargestellt werden, z.B. Aluminium und Magnesium.

nach [Atkins 1997, S. 283]

Den Schülern kann mit Hilfe von Versuch 15 (Hauptversuch 1, 1. Konzeptbaustein) die Auswirkung des elektrochemischen Fensters von Wasser demonstriert werden. Die Beobachtungen können sie mit Hilfe der Standardspannungsreihe deuten. Der gleiche Versuch 15 (Hauptversuch 2) führt direkt zum Thema Überspannung (1. Konzeptbaustein, 7. Kapitel „Der Effekt der Überspannung“), indem er die nach der Standardspannungsreihe eigentlich unmögliche, katodische Zinkabscheidung demonstriert.

Anwendung der Standardspannungsreihe auf behandelte Galvani'sche Zellen

Mit Hilfe der Standardspannungsreihe können die Halbzellenreaktionen der im 2. Konzeptbaustein behandelten Galvani'schen Zellen z.B. der Blei-Akkumulator (Versuch 33) oder die H_2/O_2 -Brennstoffzelle (Versuch 35) vertiefend von den Schülern gedeutet werden. Auch diese Vorgehensweise ist klassisch und in gängigen Oberstufenschulbüchern vertreten.

Damit das Thema „Standardspannungsreihe“ „rund“ wird, sollte zum Abschluss der Bogen zum Einstieg geschlagen werden, indem erneut Standardzellspannungen auf Zeit, diesmal aber unter Anwendung der Standardspannungsreihe, ermittelt werden. Die Zeiten sollten dramatisch unter denen des Einstiegs-Wettkampfes liegen.

Die bis hierhin von den Schülern erworbenen Fachkompetenzen im Bereich der elektrochemischen Energetik (Kapitel 14 und 15) sind nach Ansicht des Autors für einen Kurs auf grundlegendem Niveau (Grundkurs) im Sinne der Allgemeinbildung vollkommen ausreichen.

16. Die Konzentrationsabhängigkeit der Halbzellenpotentiale

Ziel dieses Kapitels ist die Konzentrationsabhängigkeit des Halbzellenpotentials für einfache Metall/Metallion-Halbzellen, wie es maximal in Kursen auf höherem Niveau (Leistungskursen) gefordert ist, zu erarbeiten. Halogen-, Nichtmetall-Halbzellen und allgemein Halbzellen mit wirksamen Anionen werden mit Ausnahme der Wasserstoff-Halbzelle nicht thematisiert.

Versuch 24 (Kupfer-Konzentrationszelle) im 2. Konzeptbaustein demonstrierte den Schülern bereits, dass die Ionenkonzentrationen an An- und Katode von Bedeutung sein müssen. Einige Zeit später wurde den Schülern in Kapitel 14 zur Bestätigung der rechnerisch ermittelten Standardzellspannung eine Galvani'sche Zelle demonstriert, in der auch auf der Anoden-Seite eine dem Elektrodenmaterial entsprechende Ionen-Lösung vorlag (Zn in einer Zn^{2+} -Lösung). Dass diese Lösung nach der 2. Konvention (siehe oben) eine Konzentration von 1 mol/L aufweisen muss, um die Standardbedingungen zu erfüllen, war den Schülern wahrscheinlich einsichtig, doch die Funktion dieser Lösung blieb unklar. Zumal an der Anode Ionen meist in die Lösung verschoben werden, dürften zu ihrer Funktion die Ionen in Lösung nicht notwendig sein, im Gegensatz zur Katode.

Auch an der Standardspannungsreihe (siehe Kapitel 15) ist erkennbar, dass die Ionen einer Halbzelle eine gewisse Bedeutung zu haben scheinen, da sie in der Beschreibung von Halbzellen beachtet werden müssen. An der Spannungsreihe ist weiterhin erkennbar, dass sich die Halbzellenpotentiale des Wasser deutlich unterscheiden je nachdem ob H_3O^+ -Ionen oder OH^- -Ionen in der Halbzelle vorhanden sind.

Um Schülern die Problemstellung dieses Kapitels noch deutlicher vor Augen zu führen, kann als Einstieg Versuch 39 demonstriert werden.

Versuch 39: Die Umkehrzelle (Demo)

Geräte: 2 50-mL-Bechergläse hohe Form, 2 Kupferbleche, Messmotor (siehe Anhang, alternativ ein Voltmeter), Filterpapier, Schere, Kabelmaterial, Pinzette

Chemikalien:

Kupfer(II)-nitrat $c[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 0,05 \text{ mol/L}$ versetzt mit Kaliumnitrat bis zu einer Konzentration von $c(\text{KNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$

Kupfer(II)-nitrat $c[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 0,005 \text{ mol/L}$ versetzt mit Kaliumnitrat bis zu einer Konzentration von $c(\text{KNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$

gesättigte Kupfer(II)-nitrat-Lösung $c[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] \approx 5 \text{ mol/L}$

Salzsäure-Lösung $c(\text{HCl}) \geq 1 \text{ mol/L}$

Vorbereitung: Um die Stromflussrichtung anhand der Drehrichtung des Rotors identifizieren zu können, muss der Messmotor vor dem Versuch an eine Spannungsquelle

angeschlossen werden (max. 1 V). Die Drehrichtung und der „Elektroneneingang“ des Messmotors (Minuspol der Spannungsquelle) werden notiert.

Durchführung: Beide Kupferbleche werden zur Reinigung von Oxidschichten in Salzsäurelösung eingelegt und anschließend mit Wasser abgespült und getrocknet. In je ein Becherglas wird 30 mL der 0,05-mol/L- und der 0,005-mol/L-Kupfer(II)-nitrat-Lösung gefüllt und in beide Lösungen ein Kupferblech gestellt. Ein ca. 2-cm-breiter Filterpapierstreifen wird geschnitten. Er muss lang genug sein, um beide Lösungen in den Bechergläsern verbinden zu können. Der fertige Streifen wird vollständig in die 0,005-mol/L-Kupfer(II)-nitrat-Lösung im einen Becherglas eingelegt. Die Anschlüsse des Messmotors (oder des Voltmeters) werden so mit den Kupferblechen verbunden, dass der „Elektroneneingang“ mit dem Blech in der 0,005-mol/L-Kupfer(II)-nitrat-Lösung in Kontakt steht (spätere Anode, erleichtert die Deutung).

Sind die Vorbereitungen abgeschlossen, kann der Versuch gestartet werden, indem das eingelegte Filterpapier mit Hilfe einer Pinzette so über die Becherglasränder gelegt wird, dass es beide Kupfer(II)-nitrat-Lösungen verbindet. Die Beobachtungen werden notiert.

Anschließend wird gesättigte Kupfer(II)-nitrat-Lösung langsam zur 0,005-mol/L-Kupfer(II)-nitrat-Lösung gegeben und das Verhalten des Messmotors beobachtet. Auch die Farbintensitäten beider Becherglas-Lösungen sollten ständig verglichen werden.

Beobachtungen: Der Rotor des Messmotors dreht. Die Rotationsrichtung zeigt, dass die verdünntere Halbzelle Elektronen abgibt.

Bei Zugabe der gesättigten Lösung wird die Rotation des Rotors langsamer. Er bleibt schließlich stehen. Zu diesem Zeitpunkt zeigen beide Becherglas-Lösungen eine gleich intensive Blaufärbung. Bei weiterer Zugabe der gesättigten Lösung fängt der Rotor in entgegengesetzter Richtung an zu drehen und wird schneller.

Deutung: Es wird Freie Reaktionsenthalpie als „Elektronenenergie“ frei, denn der Motor arbeitet!. Das bedeutet, dass die Halbzellenpotentiale beider Halbzellen unterschiedlich sein müssen. Die Halbzellenpotentiale scheinen von der Ionen-Konzentration in der Halbzelle abzuhängen und erstaunlicher Weise nicht nur bei Katoden-Halbzellen, wo es aufgrund des Bedarfes an reduzierfähigen Ionen eher zu erwarten gewesen wäre. Bei gleichgefärbten, also etwa gleich konzentrierten, Halbzellen müssen beide das gleiche Halbzellenpotential haben, denn es wird keine „Elektronenenergie“ frei, der Rotor steht.

Praktische Hinweise: Die verdünnten Kupfer(II)-nitrat-Lösungen sind zur besseren Leitfähigkeit mit KNO_3 versetzt. Der Filterpapierstreifen wird in die verdünntere Lösung eingelegt, um zu Beginn des Versuches eine Vermischung der sehr verdünnten Lösungen zu vermeiden.

Die Zugabe der gesättigten Lösung sollte bis zum Stillstand des Rotors langsam erfolgen, um diesen Punkt nicht zu verpassen. Anschließend kann sie schneller hinzugegeben werden, weil die weitere Aufkonzentration auch eine steigende Lösungszugabe erfordert.

Die Beobachtungen dieses Versuches können momentan von den Schülern noch nicht im Detail erklärt werden. Es wird aber verständlich, weshalb bei Standardbedingungen immer eine ganz konkrete Ionen-Konzentration der Halbzellen gefordert ist. Wie genau nun aber das Halbzellenpotential von der Ionen-Konzentration abhängt, können die Schüler an der demonstrierten und einer Silberzelle genau untersuchen (Versuch 40 und 41). Es bietet sich an die Versuche 40 und 41 parallel in Schülergruppen durchzuführen, um die Ergebnisse beider Versuchs gleichzeitig zu einer Theorie zusammensetzen zu können.

Versuch 40: Die Kupfer-Konzentrationszelle

nach [Jansen 1994, S.239f]

Geräte: 5 100-mL-Bechergläser, Petrischale, Pinzette, 5 Kupferbleche, Filterpapier, Kabelmaterial, Voltmeter

Chemikalien: Kupfer(II)-nitrat-Lösung $c[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 1 \text{ mol/L}$, $0,1 \text{ mol/L}$, $0,01 \text{ mol/L}$, $0,001 \text{ mol/L}$, Kaliumnitrat-Lösung $c(\text{KNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$, Salzsäure-Lösung $c(\text{HCl}) \geq 1 \text{ mol/L}$

Durchführung: Die zu verwendenden Kupferbleche werden mit Salzsäure eingelegt, anschließend mit Wasser abgespült und getrocknet, um sie von störenden Oxidschichten zu befreien. In vier Bechergläser werden Lösungen, der in der Tabelle (unten) unter „Becherglas A“ genannten Konzentrationen, eingefüllt. In das fünfte Becherglas gibt man die unter „Becherglas B“ genannte Lösung. Dann stellt man in alle Bechergläser die gereinigten Kupferbleche. Man verbindet beide Lösungen über einen mit Kaliumnitrat-Lösung getränkten Filterpapierstreifen. Anschließend werden die Kupferbleche entsprechen der Tabelle mit dem Voltmeter verbunden und die angezeigten Zellspannungen notiert.

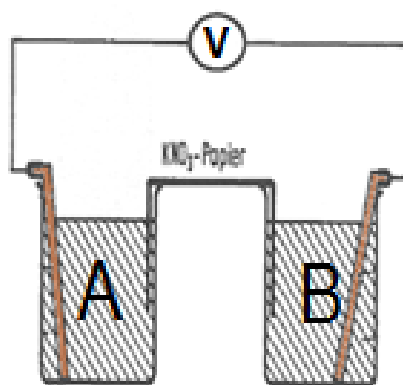


Abbildung 71: Versuchsaufbau Versuch 40
(verändert nach [Kappenberg 2002])

Beobachtungen:

Becherglas A „Elektroneneingang“ Voltmeter	Becherglas B „Elektronenausgang“ Voltmeter	U / V beispielhaft
$c[\text{Cu}(\text{NO}_3)] = 1 \text{ mol/L}$	$c[\text{Cu}(\text{NO}_3)] = 1 \text{ mol/L}$	0,000
$c[\text{Cu}(\text{NO}_3)] = 0,1 \text{ mol/L}$	$c[\text{Cu}(\text{NO}_3)] = 1 \text{ mol/L}$	0,032
$c[\text{Cu}(\text{NO}_3)] = 0,01 \text{ mol/L}$	$c[\text{Cu}(\text{NO}_3)] = 1 \text{ mol/L}$	0,065
$c[\text{Cu}(\text{NO}_3)] = 0,001 \text{ mol/L}$	$c[\text{Cu}(\text{NO}_3)] = 1 \text{ mol/L}$	0,091

Die verdünntere Halbzelle ist die Anode.

Auswertung: Die Auswertung erfolgt zusammen mit den Daten aus Versuch 41.

Versuch 41: Die Silber-Konzentrationszelle

nach [Jansen 1994, S.237f]

Geräte: 5 100-mL-Bechergläser, Petrischale, Pinzette, 5 Silberbleche, Filterpapier, Kabelmaterial, Voltmeter

Chemikalien: Silbernitrat-Lösung $c(\text{AgNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$, $0,1 \text{ mol/L}$, $0,01 \text{ mol/L}$, $0,001 \text{ mol/L}$, Kaliumnitrat-Lösung $c(\text{KNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$

Durchführung: Der Versuch wird wie unter Versuch 40 beschrieben durchgeführt. Es werden Silbernitrat-Lösungen und mechanisch gereinigte Silberbleche verwendet.

Beobachtungen:

Becherglas A „Elektroneneingang“ Voltmeter	Becherglas B „Elektronenausgang“ Voltmeter	U / V beispielhaft
$c(\text{AgNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$	$c(\text{AgNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$	0,000
$c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$	$c(\text{AgNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$	0,062
$c(\text{AgNO}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$	$c(\text{AgNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$	0,118
$c(\text{AgNO}_3) = 0,001 \text{ mol/L}$	$c(\text{AgNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$	0,175

Die verdünntere Halbzelle ist die Anode.

Auswertung der Versuche 40 und 41

verändert nach [Jansen 1994, S.239]

- a) In beiden Versuchen zeigten die 1-molaren Zellen (Standardzustand) eine Standardzellspannung von 0,000 V an. Mit Hilfe der Standardspannungsreihe (siehe Kapitel 15) und der bekannten Formel

$$U^{\circ} = E^{\circ}(\text{Katode}) - E^{\circ}(\text{Anode}) \quad (1)$$

ist eindeutig, dass die Standardhalbzellenpotentiale beider Halbzellen gleich groß sein müssen.

- b) Anschließend wurde ausschließlich die Anoden-Halbzelle verändert und die Spannung wurde in beiden Versuchen größer. Es macht demnach Sinn die Gleichung (1) nicht zu verwerfen, sondern den Anodenterm um einen Korrekturterm zu verkleinern.

$$U = E^{\circ}(\text{Katode}) - \{E^{\circ}(\text{Anode}) - \text{Korrektur}\} \quad (2)$$

Da die Zelle nun nicht mehr die Standardbedingungen erfüllt, wird aus der Standardzellspannung U° die Zellspannung U .

- c) Sieht man sich die Werte beider Versuche genau an, dann fällt auf, dass mit jeder 1/10 Verdünnung der Anoden-Halbzelle die Zellspannung um einen ähnlichen Wert steigt. Bei der Kupferzelle sind das ca. 0,030 V und bei der Silberzelle ca. 0,060 V. Man könnte demnach formulieren:

$$U(\text{Silberzelle}) = E^{\circ}(\text{Katode}) - \{E^{\circ}(\text{Anode}) - 0,060\text{V} \cdot \text{Anzahl der 1/10-Verdünnungen}\} \quad (3)$$

$$U(\text{Kupferzelle}) = E^{\circ}(\text{Katode}) - \{E^{\circ}(\text{Anode}) - 0,030\text{V} \cdot \text{Anzahl der 1/10-Verdünnungen}\} \quad (4)$$

Schreibt man die Halbzellenkonzentration als Zehnerpotenzen und die *Anzahl der 1/10-Verdünnungen* in eine Tabelle (siehe Tabelle 8) ist mit Hilfe der Lehrkraft erkennbar, dass die *Anzahl der 1/10-Verdünnungen* gleich dem negativen Logarithmus der Konzentration ist.

Konzentration mol/L	1/10 Verdünnungen von 1 mol/L ausgehend	lg c (log ₁₀)	- lg c (- log ₁₀)
1 = 10 ⁰	0	0	0
0,1 = 10 ⁻¹	1	-1	1
0,01 = 10 ⁻²	2	-2	2
0,001 = 10 ⁻³	3	-3	3

Tabelle 9: Gegenüberstellung der Konzentration und der Anzahl der 1/10-Verdünnungen

Die Gleichungen (3) und (4) können entsprechend umgeschrieben werden (Gleichung 5 und 6).

$$U(\text{Silberzelle}) = E^\circ(\text{Katode}) - \{E^\circ(\text{Anode}) + 0,060V \cdot \lg c(\text{Ag}^{1+})\} \quad (5)$$

$$U(\text{Kupferzelle}) = E^\circ(\text{Katode}) - \{E^\circ(\text{Anode}) + 0,030V \cdot \lg c(\text{Cu}^{2+})\} \quad (6)$$

$$U(\text{Aluminiumzelle}) = E^\circ(\text{Katode}) - \{E^\circ(\text{Anode}) + 0,020V \cdot \lg c(\text{Al}^{3+})\} \quad (7)$$

- d) Um aus Gleichung (5) und (6) eine allgemein gültige Korrektur zu gewinnen, muss die Aufmerksamkeit auf die Unterschiede beider Zellen gelenkt werden. Unterstützend kann eine 3. analoge Gleichung (7) für eine hypothetische Aluminiumzelle hinzugefügt werden (siehe oben). Ist der Unterschied in der Ladungszahl der Ionen erkannt, kann versucht werden einen allgemeinen Korrekturterm zu formulieren.

$$U = E^\circ(\text{Katode}) - \left\{ E^\circ(\text{Anode}) + \frac{0,059V}{z_{\text{Anode}}} \lg c(\text{Me}_{\text{Anode}}^{z+}) \right\} \quad (8)$$

Hätte man in den Versuchen 40 und 41 die Konzentration der Katoden-Halbzelle statt der der Anoden-Halbzelle verändert, dann würde sich die gleiche Korrektur für das Halbzellenpotential der Katode ergeben. Außerdem würde man bei genauerer Messung feststellen, dass es nicht 0,060 V sind sondern 0,059 V sind. Bei Veränderung der Konzentrationen beider Halbzellen müssten beide Standardhalbzellenpotentiale wie folgt „korrigiert“ werden.

$$U = \left\{ E^\circ(\text{Katode}) + \frac{0,059V}{z_{\text{Katode}}} \lg c(\text{Me}_{\text{Katode}}^{z+}) \right\} - \left\{ E^\circ(\text{Anode}) + \frac{0,059V}{z_{\text{Anode}}} \lg c(\text{Me}_{\text{Anode}}^{z+}) \right\} \quad (9)$$

Die allgemeine Korrektur des Standardhalbzellenpotentials E° für Nicht-Standardbedingungen lautet also:

$$\frac{0,059V}{z} \lg c(\text{Me}^{z+}) \quad (10)$$

Zusammen mit dem Standardhalbzellenpotential spricht man vom Halbzellenpotential E bei Nicht-Standardbedingungen. Zu Ehren des Elektrochemikers WALTHER NERNST (1864 – 1941), der die Gleichung für das Halbzellenpotential als erster herleitete, nennt man die Gleichung heute die Nernst'sche Gleichung.

Die Nernst'sche Gleichung:

$$E = E^\circ(\text{Me}|\text{Me}^{z+}) + \frac{0,059V}{z} \lg c(\text{Me}^{z+})$$

Mit der Formulierung der Nernst'schen Gleichung ist die Auswertung der Versuche 40 und 41 beendet. Die größte Schwierigkeit besteht im Schritt c) der Herleitung. Dennoch ist dieser induktive „Weg“ zur Nernst'schen Gleichung gerade für einen Kurs auf höherem Niveau (Leistungskurs) lohnenswert, denn gegenüber der deduktiven Ableitung bietet das Verfahren die Möglichkeit, die Schüler selbst erfahren zu lassen, wie aus experimentellen Ergebnissen mathematisch formulierbare Gesetzmäßigkeiten hergeleitet werden können. (nach [Jansen/Kenn 1994, S.235])

Eine Herleitung der Nernst'schen Gleichung für Anionen-Halbzellen wie z.B. $2\text{Cl}^-|\text{Cl}_2$ oder $2\text{Br}^-|\text{Br}_2$ ist experimentell in Analogie zum oben dargestellten Weg, aufgrund des Umganges mit Halogenen und deren Löslichkeit in Wasser, nicht so problemlos möglich. Es wäre jedoch, abgesehen von der direkten Einführung der Gleichung, eine experimentelle Herleitung mit Hilfe der Silber/Silberchlorid-Elektrode (siehe unten) denkbar. Mit ihr könnten z.B. Chlorid-Konzentrationszellen aus Natriumchlorid-Lösungen analog Versuch 41 vermessen werden. Die Schüler könnten dabei feststellen, dass die Stromflussrichtungen entgegengesetzt, die Spannungsdifferenzen aber entsprechend den Kationen-Versuchen vorliegen. Die oben eingeführte Form der Nernst'schen Gleichung kann demnach durch ein einfaches Minuszeichen für Anionen angepasst werden.

Die Nernst'sche Gleichung für Anionen:

$$E = E^\circ - \frac{0,059\text{V}}{z} \lg c(\text{X}^{z-}) = E^\circ + \frac{0,059\text{V}}{z} \lg \frac{1}{c(\text{X}^{z-})}$$

Handhabung der Nernst'schen Gleichung

Für die Berechnung von Zellspannungen außerhalb der Standardbedingungen können die Schüler zwei Varianten nutzen.

1. Variante: Der Herleitung entsprechend können die Schüler die „korrigierten“ Standardhalbzellenpotentiale beider Halbzellen getrennt berechnen und dann gemäß der 3. Konvention die Zellspannung berechnen.

$$U = E(\text{Katode}) - E(\text{Anode})$$

$$U = \left\{ E^\circ(\text{Katode}) + \frac{0,059\text{V}}{z_{\text{Katode}}} \lg c(\text{Me}_{\text{Katode}}^{z+}) \right\} - \left\{ E^\circ(\text{Anode}) + \frac{0,059\text{V}}{z_{\text{Anode}}} \lg c(\text{Me}_{\text{Anode}}^{z+}) \right\}$$

Diese Vorgehensweise ist besonders zu empfehlen, da sie unabhängig von der Stöchiometrie der entsprechenden Reaktionsgleichung ist, welche sonst in der Gleichung berücksichtigt werden müsste (siehe Variante 2). Außerdem lässt sie den Erkenntnisweg jederzeit „durchscheinen“ und ist so transparenter für die Schüler anwendbar.

2. Variante: Ein kürzerer Weg zur Berechnung der Zellspannung wäre die Zusammenfassung zweier Nernst'scher Gleichungen zur Berechnung wie folgt.

$$U = \left\{ E^\circ(\text{Katode}) + \frac{0,059V}{z_{\text{Katode}}} \lg c(\text{Me}_{\text{Katode}}^{z+}) \right\} - \left\{ E^\circ(\text{Anode}) + \frac{0,059V}{z_{\text{Anode}}} \lg c(\text{Me}_{\text{Anode}}^{z+}) \right\}$$

$$U = E^\circ(\text{Katode}) - E^\circ(\text{Anode}) + \frac{0,059V}{z_{\text{FU}}} \lg \frac{c(\text{Me}_{\text{Katode}}^{z+})}{c(\text{Me}_{\text{Anode}}^{z+})}$$

Diese Gleichung gilt nur für Reaktionen ohne Stöchiometrie wie z.B. die Zink-Kupfer-Reaktion. Enthält die Reaktionsgleichung allerdings Stöchiometriefaktoren wie z.B.

$3 \text{ Zn} + 2 \text{ Fe}^{3+} \rightarrow 3 \text{ Zn}^{2+} + 2 \text{ Fe}$ muss eine Regel beachtet werden.

Regel für die Nernst'sche Gleichung:

Die Stöchiometriefaktoren der Halbzellenionen in der ausgeglichen Reaktionsgleichung müssen als Exponenten der entsprechenden Konzentration in die Nernst'sche Gleichung übernommen werden.³⁹

ein Beispiel:

Anoden-Halbzelle:	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{ e}^-$	Oxidation
Katoden-Halbzelle:	$3 \text{ e}^- + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}$	Reduktion
ausgeglichene Gesamtreaktion:	$3 \text{ Zn} + 2 \text{ Fe}^{3+} \rightarrow 3 \text{ Zn}^{2+} + 2 \text{ Fe}$	Redoxreaktion

1. Variante:

$$U = \left\{ E^\circ(\text{Fe}|\text{Fe}^{3+}) + \frac{0,059V}{3} \lg c(\text{Fe}^{3+}) \right\} - \left\{ E^\circ(\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}) + \frac{0,059V}{2} \lg c(\text{Zn}^{2+}) \right\}$$

2. Variante:

$$U = E^\circ(\text{Fe}|\text{Fe}^{3+}) - E^\circ(\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}) + \frac{0,059V}{6} \lg \frac{c^2(\text{Fe}^{3+})}{c^3(\text{Zn}^{2+})}$$

³⁹

Das ist notwendig, damit z_{Katode} und z_{Anode} gleich werden und zusammengefasst werden können. Die Regel ist eine mathematische Folge der unter „Berechnung der molaren Freien Standardreaktionsenthalpie“ eingeführten „wichtigen Rechenregel“.

Hinweise zur Vertiefung der Nernst'schen Gleichung

Die Wasserstoff-Halbzelle

Für die Vertiefung der Nernst'schen Gleichung lassen sich zahlreiche Anwendungen finden. Eine klassische, deren Vermittlung im Chemieunterricht häufig vorgeschrieben ist, ist die Wasserstoff-Halbzelle und die daraus entstandene pH-Wertmessung. Da das Thema in zahlreichen Oberstufenschulbüchern sehr detailliert und konzeptionell passend behandelt wird, soll es hier nicht weiter ausgebreitet werden.

Die Standard-Wasserstoff-Halbzelle kann, wie bereits in Kapitel 15 ausgeführt, keine messtechnische Bedeutung für die Elektrochemie haben, lediglich die Normal-Wasserstoff-Halbzelle kann dazu genutzt werden. Der Aufbau dieser Gaselektrode ist weit verbreitet und für den Chemieunterricht bietet die Chemiedidaktik-Literatur Anregungen zum Bau einfacher Wasserstoff-Halbzellen im Schülerexperiment.

(eine Auswahl)

- eine einfache Wasserstoffbezugselektrode [Holze 2003]
- eine Wasserstoffreferenzelektrode mit interner Wasserstoffversorgung [Bodenstein 2001]
- Darstellung von Wasserstoff in der Kipp-Küvette zum Aufbau einer einfachen Wasserstoffelektrode [Kometz 1996]
- eine Normalwasserstoff-Elektrode zum Selbstbauen [Reimann 1998]

Die Silber/Silberchlorid-Elektrode und -Halbzelle

Eine andere Referenz-Halbzelle mit immenser praktischer Bedeutung ist die Silber/Silberchlorid-Halbzelle. Sie wird heutzutage fast ausschließlich für praktische Anwendungen genutzt, was ihre Behandlung im Chemieunterricht rechtfertigen sollte. Ihr Aufbau und ihre Funktion sind ebenfalls in zahlreichen Oberstufenschulbüchern sehr detailliert beschrieben.

Überleitung zum 17. Kapitel: Die Aufklärung der genauen Konzentrationsabhängigkeit von Halbzellenpotentialen macht deutlich, dass die Festlegung von Standardbedingungen sinnvoll ist. Die Standardbedingungen legen neben der Konzentration der Elektrolyte aber auch die Temperatur fest. Es liegt also nahe auch eine Temperaturabhängigkeit der Halbzellenpotentiale zu vermuten.

17. Die Temperaturabhängigkeit der Zellspannung

In diesem Kapitel wird den Schülern auf möglichst alltagsnahe Weise die Temperaturabhängigkeit der Zellspannung rein qualitativ vermittelt. Es wird weder die thermodynamische Gesetzmäßigkeit dahinter noch die Aufspaltung der Temperaturabhängigkeit der Zellspannung, in die der Halbzellenpotentiale, vermittelt. Auch der Begriff Entropie, der direkt mit der Thematik verknüpft ist, soll nicht eingeführt werden. Stattdessen ist dieses Kapitel als abgeschlossener Exkurs zu verstehen, in dem Schüler den naturwissenschaftlichen Arbeitsgang von der Entdeckung eines Effektes, hier die Temperaturabhängigkeit der Zellspannung, bis zu seiner Anwendung erleben/nachvollziehen können.

Das Vorgehen kann im Folgenden nur gerahmt dargestellt werden. Die kognitive Erarbeitung der einzelnen Arbeitsschritte/Strategien sollte mit den Schülern deutlich ausführlicher diskutiert werden.

Fachlicher Hinweis: Die thermodynamische Gesetzmäßigkeit, welche die Temperaturabhängigkeit der Zellspannung beschreibt, sieht wie folgt aus.

(nach [Hamann 2005, S. 86 f])

$$\left(\frac{\partial U^\circ}{\partial T}\right)_{p=\text{konst}} = \frac{\Delta S^\circ}{z_{\text{FU}} \cdot F} \quad \Delta S^\circ = \text{Standardreaktionsentropie}$$

$$\frac{\Delta U}{\Delta T} \approx \frac{\Delta S^\circ}{z_{\text{FU}} \cdot F}$$

Die Standardreaktionsentropie ist selbst leicht temperaturabhängig.

Der Einstieg in den Exkurs: Einige Schüler werden von dem Trick gehört haben, dass man leere Batterien nur auf eine Heizung zu legen braucht, um sie kurzzeitig wieder etwas aufzuladen und den letzten „Rest“ an Energie herausholen zu können. Sucht man im Internet nach diesem Tipp, finden sich zahlreiche Foren in denen darüber diskutiert wird. z.B.

Tipp: Akku oder Batterie auf Heizung legen

Forum: Technik & Elektronik

Beim durchsuchen des Internets bin ich darauf aufmerksam geworden, dass es die Akkulaufzeiten und auch Die Lebenszeiten erhöhen und verbessern soll, wenn man eine ganz normale Batterie oder einen Akku, beispielsweise von einem Handy, auf die Heizung legt. Die Wärme speichert sich dann im Akku bzw. in der Batterie und hält so länger aus, so die Theorie aus dem Internet.

Abbildung 72: Batterie auf Heizung legen [Forum 1]

In einem anderen Forum wurde folgende Frage diskutiert.

Frage im Forum:
Leere Batterien kurzzeitig wieder aufladen?

ahoi, gibts ne möglich leere batterien noch einmal kurz mir ein bissi strom aufzuladen, bzw noch ein paar reserven rauszuolen? habe mal gehört dass es was bringt wenn man sie auf die heizung oder eine sonstige wärmequelle legt. ist da was dran oder isses ausgemachter blödsinn?

greetz
kelvin

Antworten:

Das hab' ich schon mindestens 30 mal gemacht. Es bringt was - allerdings nur für ein paar Minuten.
 Da werden halt (vermute ich mal) die Elektronen kurzzeitig wieder in Schwingung versetzt oder so...
 Hab' ich zum ersten mal in einer Micky Maus vor ca. 15 Jahren gelesen 😊

Eher im Gegenteil, irgendwo habe ich mal den Tipp gesehen dass man auf Vorrat gekaufte Batterien oder geladene Akkus im Kühlschrank aufbewahren soll weil sich dann die Selbstentladung reduziert, das gebe ich hier mal unkommentiert weiter.

Abbildung 73: Forumsbeitrag, [Forum 2] (Stand 31.03.2012)

Ausgehend von diesen widersprüchlichen Kommentaren untersuchen die Schüler das Verhalten einer Batterie bei Erwärmung. Der Versuch 42 beschreibt exemplarische, wie die Untersuchung verschiedenster Batterietypen ablaufen könnte.

Versuch 42: Die heiße Knopfzelle

verändert nach [Heinzerling 2010]⁴⁰

Geräte: Alkali-Mangan-Knopfzelle Typ LR621, 4 Dewar-Gefäße (oder 4 250-mL-Bechergläser), 1 Reagenzglas, Digitalthermometer, Löffel, zwei dünne (\varnothing max 1 mm) lange (ca. 50 cm) Kabel (z.B. aus Daten-, Telefon-, oder alten Druckerkabeln extrahiert), Kabelmaterial, Voltmeter, 1 kurzer Gummischlauch (z.B. Aquarienschlauch aus dem Baumarkt, grün, $\varnothing_{\text{innen}} = 4$ mm), Wasserkocher oder Heizplatte

Chemikalien: Kochsalz (NaCl), Eis, dest. H_2O bei Raumtemperatur

Vorbereitung: 3 Wasserbäder mit folgenden Temperaturen: Raumtemperatur, ca. 50 °C und ca. 80 °C aus destilliertem Wasser werden vorbereitet. Es ist darauf zu achten, dass das destillierte Wasser beim Erwärmen nicht verunreinigt wird. Sollte ein Wasserkocher verwendet werden, muss dieser sauber und ohne Kalkreste, sein. Des Weiteren wird ein Eis-Wasserbad von ca. 0 °C zubereitet, indem in Eiswasser einige Löffel Kochsalz verrührt werden.

Durchführung: Zwei dünne, lange Kabel werden beidseitig ca. 3 mm abisoliert. Eine frische Knopfzelle vom Typ LR621 wird, wie in Abb. 74 dargestellt mit Hilfe eines Schlauchstückes, beidseitig mit den Adern der dünnen Kabel verbunden. Die dünnen

⁴⁰ Ein analoger Versuch mit einer Silber-Konzentrationszelle ist unter [Chemie heute SekII, S. 161] beschrieben.

Kabel werden entsprechend der Polung der Knopfzelle mit einem Voltmeter verbunden und ein 2000-mV- bis 4000-mV-Messbereich eingestellt.

Zusammen mit dem Temperaturfühler eines Digitalthermometers wird die präparierte Knopfzelle in das Wasserbad bei Raumtemperatur getaucht. Die angezeigte Temperatur und Zellspannung wird notiert. Anschließend wird mit den wärmeren Wasserbädern genauso verfahren. Es kann mitunter 30 Sekunden dauern, bis sich die Spannung einpegelt.

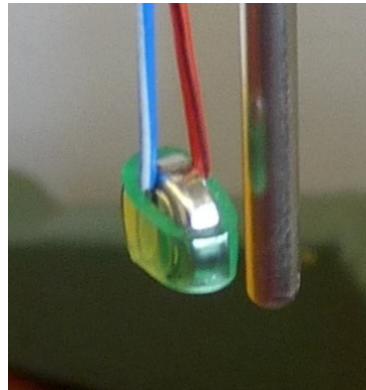


Abbildung 74: Präparation der Knopfzelle

Zur Messung im Eiswasserbad wird die Knopfzelle und der Temperaturfühler in ein halb mit dest. Wasser gefülltes Reagenzglas gehalten. Das Reagenzglas wird dann so in das Eiswasserbad gehalten, dass das dest. Wasser im Reagenzglas eine Temperatur von fast 0 °C annimmt. Die Spannung wird notiert.

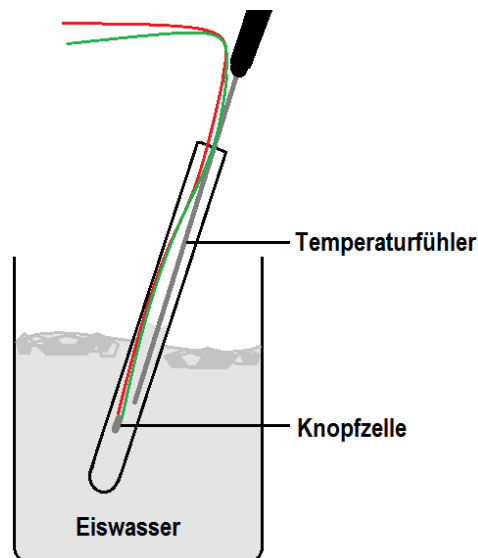


Abbildung 75: Messung in Eiswasser

Beobachtungen:

Temperatur der Wasserbäder / °C	Zellspannung / mV
20 (T_0)	1550 (U_0)
49	1546
78	1542
1	1553

Die Zellspannung der Knopfzelle wird mit steigender Temperatur kleiner.

Deutung: Anhand der Messwerte ist erkennbar, dass sich die Zellspannung mit der Temperatur ändert, die Änderungen sind mit nur wenigen Millivolt jedoch sehr klein. Stellt man die Messwerte in einem Diagramm dar (siehe Abb. 76), kann man erkennen, dass die Zellspannung im gemessenen Temperaturbereich linear von der Temperatur abhängt.

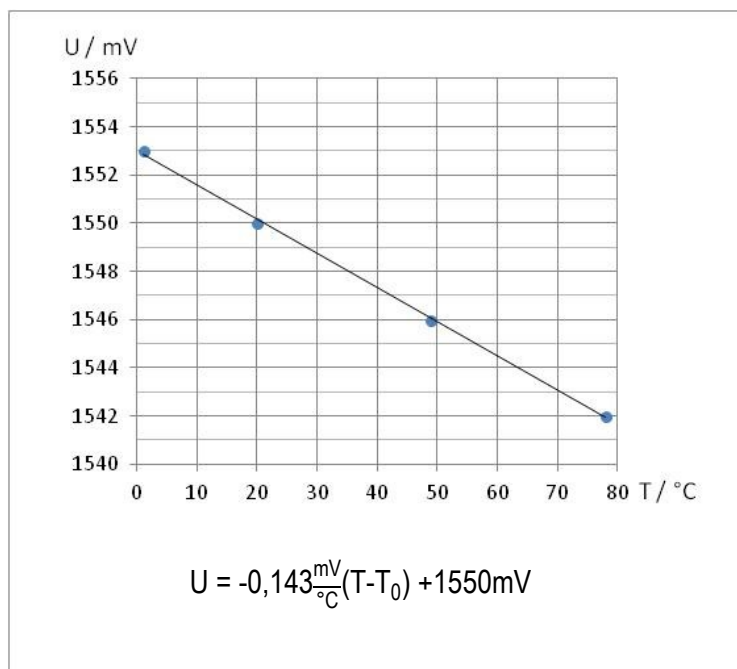


Abbildung 76: Zellspannung-Temperatur-Diagramm

Der Anstieg der Geraden ist mit $\frac{U}{T} = -0,143 \frac{\text{mV}}{^{\circ}\text{C}}$ sehr klein. ⁴¹

Praktischer Hinweis: Die Knopfzelle darf nur in destilliertes Wasser versenkt werden, weil dessen elektrischer Widerstand groß genug ist, um einen Kurzschluss und den damit verbundenen Abfall der Zellspannung zu vermeiden. Andere Knopfzellen zeigen ähnlich kleine Temperaturabhängigkeiten. Galvani'sche Zellen mit Gasreaktionen (z.B. die

⁴¹

Auf die Angabe in K [Kelvin] wird für ein besseres Schülerverständnis verzichtet.

Zink/Luft-Knopfzelle oder H_2/O_2 -Brennstoffzelle) haben tendenziell einen größeren Reaktionsentropie-Betrag und zeigen in der Folge auch etwas stärkere Temperaturabhängigkeiten. Solche Zellen sind jedoch schwierig zu untersuchen, weil auch die Reaktionsgase auf die entsprechende Temperatur gebracht werden müssen.

Rückblickend auf das Einstiegsproblem ist der Tipp, Batterien zu erwärmen damit sie mehr Elektrische Energie abgeben, für den untersuchten Batterietyp nicht plausibel. Selbst in einer fast leeren Batterie findet die gleiche Reaktion statt wie in einer vollen, die Zellspannung würde wahrscheinlich sinken. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass Aufgrund anderer Effekte in einer alten, vertrockneten Batterie doch eine Leistungssteigerung durch Erwärmung möglich ist. Das bliebe zu untersuchen! An dieser Stelle soll jedoch der große Nutzen einer so kleinen und unbedeutend erscheinenden Temperaturabhängigkeit an einem Beispiel demonstriert werden.

Überleitung zu Versuch 43: Vielleicht kommen die Schüler von selbst auf die Idee, mit Hilfe einer Knopfzelle ein Thermometer zu bauen. Diese Idee scheint realisierbar zu sein, aber aufgrund der geringen Temperaturabhängigkeit von nur $-0,143 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ wäre es ein sehr ungenaues Thermometer. Bedenkt man aber, dass heutige übliche, günstige Voltmeter Spannungen bis zu $\pm 0,1 \text{ mV}$ recht zuverlässig anzeigen, dann scheint ein Thermometer, das zumindest auf $\pm 1^\circ\text{C}$ genau misst, realisierbar. Leider ist der entsprechende Messbereich der Voltmeter nicht groß, meist nur bis zu $\pm 200 \text{ mV}$. Die Nutzung einer handelsüblichen Knopfzelle mit einer Zellspannung von z.B. 1550 mV (siehe Versuch 42, bei Raumtemperatur) ist so nicht möglich. Diese rein praktische Problemstellung sollte mit den Schülern diskutiert werden, um dann Lösungsstrategien entwickeln zu können.

Eine mögliche Lösungsstrategie kann folgender Maßen aussehen:

Anstatt nur eine Knopfzellen zu verwenden, werden zwei gegeneinander geschaltet (siehe Abb. 77) Die resultierende Spannung wäre bei gleichen Knopfzellen 0 mV .

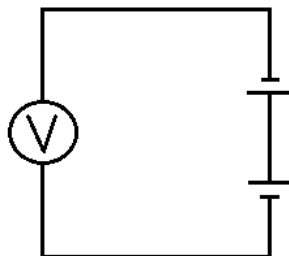


Abbildung 77: gegeneinander geschaltete Knopfzellen

$$U = U(\text{Zelle1}) - U(\text{Zelle2})$$

$$U = 1550 \text{ mV} - 1550 \text{ mV}$$

$$U = 0 \text{ mV}$$

Vergrößert man den Abstand beider Zellen durch längere Kabel, dann kann die Temperatur einer Knopfzelle ohne die der anderen geändert werden (siehe Abb. 78). Die resultierende Spannung wäre $0 \text{ mV} \pm \text{die Temperaturabhängigkeit der einen Zelle}$.

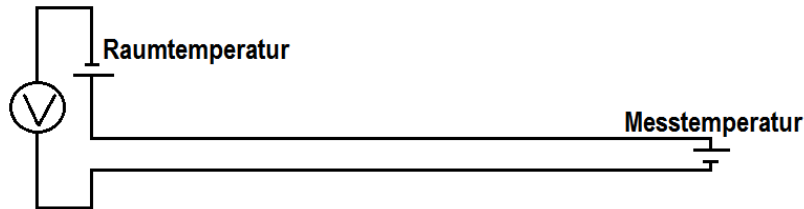


Abbildung 78: Knopfzellen mit größerem Abstand

$$U = U_0(\text{Zelle1}) - \{ U_0(\text{Zelle2}) + 0,143 \frac{\text{mV}}{^\circ\text{C}} (T - T_0) \}$$

$$U = 1550 \text{ mV} - 1550 \text{ mV} - 0,143 \frac{\text{mV}}{^\circ\text{C}} (T - T_0)$$

$$U = - 0,143 \frac{\text{mV}}{^\circ\text{C}} (T - T_0)$$

$$\text{Umkehrfunktion: } T = - \frac{1}{0,143 \frac{\text{mV}}{^\circ\text{C}}} U + T_0 = - 7,0 \frac{^\circ\text{C}}{\text{mV}} U + T_0$$

Eine mögliche Realisierung der Idee ist im folgenden Versuch 43 beschrieben.

Versuch 43: Das Knopfzellenthermometer

Geräte: 2 Alkali-Mangan-Knopfzelle Typ LR621, 4 Dewar-Gefäße (oder 4 250-mL-Bechergläser), 1 Reagenzglas, Digitalthermometer, Löffel, zwei dünne (\varnothing max 1 mm) lange (ca. 50 cm) Kabel (z.B. aus Daten-, Telefon- oder alten Druckerkabeln extrahiert), Kabelmaterial, kurzer Gummischlauch (z.B. Aquarienschlauch aus dem Baumarkt, grün, $\varnothing_{\text{innen}} = 4 \text{ mm}$), Wasserkocher oder Heizplatte

Messgerät: Es kann ein normales Voltmeter genutzt werden. Die gemessenen Spannungen müssen dann per Hand in die entsprechende Temperatur umgerechnet werden. Praktischer/innovativer ist ein Voltmeter mit Computeranschluss, dessen Computersoftware es erlaubt, die Spannungsmesswerte im Hintergrund nach einer eingestellten Funktion umzurechnen und die Funktionswerte dann direkt anzuzeigen. Der ALL-CHEM-MISST der Firma AK-Kappenberg erfüllt diese Anforderungen.

Chemikalien: Kochsalz (NaCl), Eis, dest. H_2O bei Raumtemperatur

Vorbereitung:

- Wie in Versuch 42 beschrieben werden 4 Wasserbäder vorbereitet.
- Da mehrere handelsübliche Batterien nie exakt die gleiche Zellspannung haben, muss ein zu verwendendes Knopfzellenpaar vorbereitet werden, indem zwei Knopfzellen wie in

Abb. 77 dargestellt gegeneinander geschaltet und ohne Voltmeter über Nacht kurzgeschlossen werden. Sehr praktisch gelingt das auf die in Abb. 79 dargestellte Weise. Die gegeneinander geschalteten Knopfzellen müssen anschließend eine Spannung von 0,0 mV zeigen (Schaltung siehe Abb. 77).

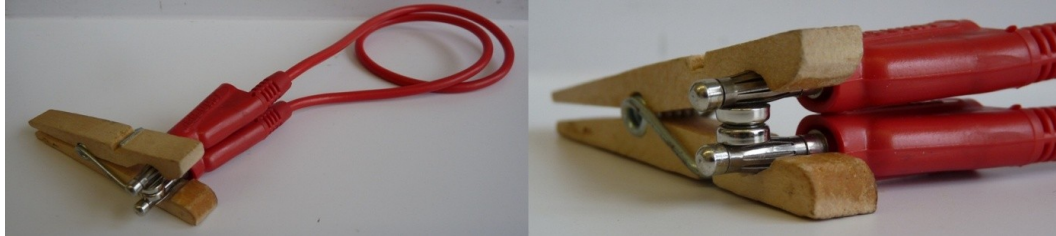


Abbildung 79: Anpassung zweier Knopfzellen

Durchführung: Eine Knopfzelle wird wie in Versuch 42 beschrieben mit zwei langen, dünnen Kabeln versehen. Die in Abb. 78 dargestellte Schaltung wird aufgebaut. Dabei ist es am praktischsten die zweite Knopfzelle ohne Kabel direkt an das Voltmeter zu klemmen (siehe Abb. 80, **Achtung:** Polung beachten und die Knopfzelle nicht kurzschließen!)

a) Kalibrierung: Wenn die Schaltung fertig ist, wird der feinste Spannungs-Messbereich eingestellt. Sind beide Knopfzellen an der Luft bei Raumtemperatur, sollte das Voltmeter 0,0 mV anzeigen. Die Raumtemperatur wird gemessen und notiert. Anschließend wird wie in Versuch 42 beschrieben eine Kalibrier-Funktion erstellt, indem Spannungs-Temperatur-Wertepaare in verschiedenen temperierten Wasserbädern gemessen werden. Das Wasserbad bei Raumtemperatur entfällt. **Achtung:** Im Eisbad muss analog zu Versuch 42 ein Reagenzglas mit dest. Wasser verwendet werden.

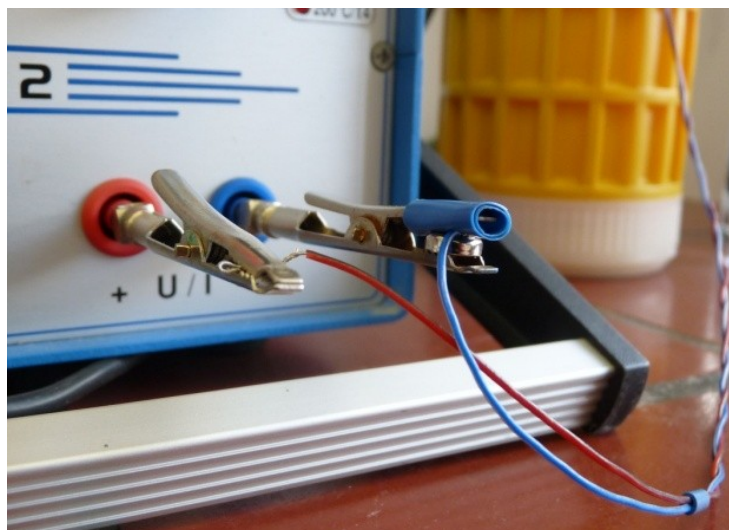


Abbildung 80: zweite Knopfzelle direkt am Voltmeter

Messwerte:

Temperatur / °C	Spannung / mV
Raumtemperatur: 21 (T_0)	0,0 (U_0)
Wasserbad1: 48	-4,0
Wasserbad2: 76	-8,2
Wasserbad3: 2	+2,8

Die Messwerte werden wie folgt grafisch dargestellt und eine Ausgleichsfunktion gesucht.

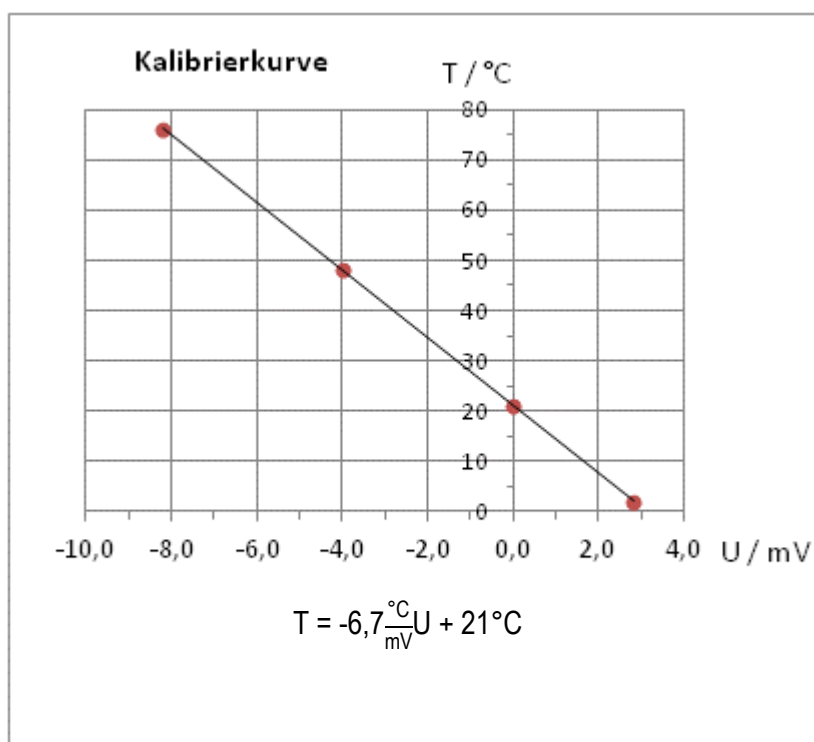


Abbildung 81: Kalibrier-Kurve und Kalibrier-Funktion

b) Messung: Mit Hilfe der Kalibrier-Funktion können nun die angezeigten Spannungen in die entsprechende Temperatur umgerechnet werden. Dies kann per Hand passieren oder automatisch während der Messung durch einer Computersoftware (siehe Anmerkung zum Messgerät oben).

Die Software „AK Analytik 32.Net“ der Firma AK-Kappenberg kann wie folgt zur automatischen Temperaturanzeige eingestellt werden (siehe Abbildung 82). Die Kalibrier-Funktion wird im rot markierten Feld eingeben, Y(a) steht für den Spannungsmesswert U. Das fertig konfigurierte Messprogramm zeigt dann statt einer Spannung die entsprechende Temperatur an (siehe oben, Feld „Messgröße“). Der eingestellte Messkanal ist 200 mV. Im untersten, hellgrünen Feld werden die Einheit und die Anzahl der Nachkommastellen eingestellt. Unter den dargestellten Bedingungen ist keine Nachkommastelle der Temperaturanzeige sinnvoll.

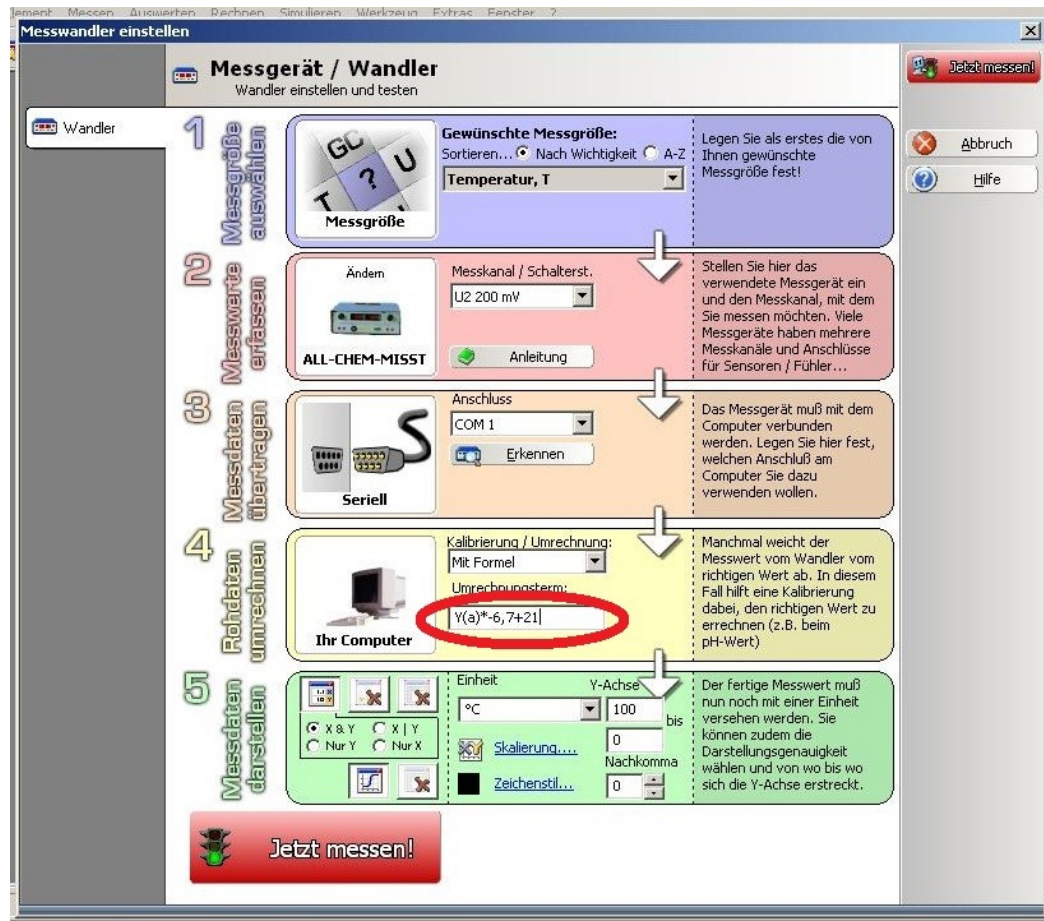


Abbildung 82: Einstellungen der AK Analytik 32.Net-Software 2007

Zum Abschluss kann das Knopfzellen-Thermometer getestet werden, indem die Temperaturen verschieden temperierter Wasserbäder (dest. Wasser) gemessen und mit den Messwerten eines handelsüblichen Digitalthermometers verglichen werden. Um auch in elektrisch leitfähigen Medien messen zu können, muss die Knopfzelle durch eine Hülle z.B. ein Reagenzglas mit dest. Wasser geschützt werden.

Fazit: Das Knopfzellen-Thermometer spricht nicht ganz so schnell an wie ein handelsübliches, aber die angezeigten Temperaturen sind bei sorgfältiger Kalibrierung im untersuchten Temperaturbereich auf das Grad-Celsius genau und reproduzierbar!

Das handelsübliche Digitalthermometer

Das erarbeitete Knopfzellen-Thermometer kann genutzt werden, um das Messprinzip handelsüblicher Digitalthermometer zu erläutern, denn beide sind sich im prinzipiellen Aufbau sehr ähnlich. Beide sind nach dem in Abb. 78 dargestellten Stromkreis aufgebaut. Statt der Knopfzellen sind im Digitalthermometer zwei Lötstellen zwischen zwei Metallen verbaut, die zwei gleichgroße, entgegen gesetzte und temperaturabhängige Spannungen, sogenannte Kontaktspannungen erzeugen (siehe Abb. 83). Die resultierende Gesamtspannung beträgt bei gleichen Temperaturen der Lötstellen/Kontaktspannungen

0 V. Erst wenn sich beide Lötstellen in ihrer Temperatur unterscheiden, ist die Temperaturabhängigkeit einer Lötstelle messbar, analog dem Knopfzellen-Thermometer. Die Ursache der Kontaktspannung an der Berührungsstelle zweier Metalle ist die gleiche wie die der Zellspannung, unterschiedlich große Freie Enthalpien der sich berührenden Stoffe.

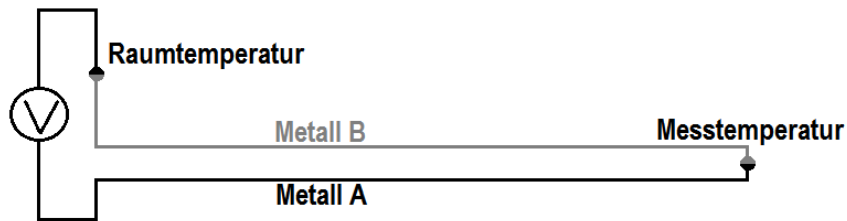


Abbildung 83: prinzipieller Aufbau eines Thermoelementes (Digitalthermometer)

Die Anwendungen der elektrochemischen Kenntnisse zum gesellschaftlichen Nutzen werden im folgenden 4. Konzeptbaustein behandelt.

Großtechnische Elektrochemie und Korrosion

Ziel dieses vierten Konzeptbausteins ist es, den Schülern die bedeutendsten Anwendungen der Elektrochemie in der Großindustrie und den wirtschaftlich sehr bedeutenden Prozess der Korrosion näher zu bringen. Die bedeutendsten Anwendungen der Elektrochemie sind die elektrolytische Metallraffination, zu der auch die Schmelzflusselektrolyse sehr unedler Metalle gehört, und die Chlor-Alkali-Elektrolyse. Eine Analyse der Chemieschulbücher der letzten Jahre zeigte, dass diese Themen bereits einen breiten Einzug in die Schulbuchliteratur gefunden haben und sehr ausführliches Unterrichtsmaterial und zahlreiche Schulexperimente zur Verfügung stehen. Aus diesem Grund wird der Fokus im folgenden Kapitel mehr darauf gelegt, einen möglichen, konzeptionellen Gang durch die Thematik zu skizzieren, als ausführliche Begleitinformationen zu den bekannten Verfahren darzulegen. Die dargestellten Experimente sind Spielarten der klassischen Schulexperimente mit im Einzelfall vielleicht überraschenden Abwandlungen.

18. Großtechnische Elektrochemie

Die bedeutendsten, großtechnischen Verfahren der Elektrochemie sind wie bereits oben beschrieben die elektrolytische Metallraffination und die Chlor-Alkali-Elektrolyse. Die elektrolytische Metallraffination lässt sich im Groben in zwei Richtungen einteilen, der „elektrolytischen Metallabscheidung aus wässrigen Elektrolytlösungen“ und der „elektrolytischen Metallabscheidung aus Salzschnmelzen“. Beide Richtungen werden im Folgenden modellhaft behandelt.

Um in die Thematik einzusteigen, könnten die Schüler den Auftrag bekommen aus einer wässrigen Zinksalz-Lösung, welche aus einem Zinksalz-enthaltendem Erz hergestellt wurde, metallisches Zink zu gewinnen. Da bereits in den Versuchen 15 und 21 Zink aus einer Zinksalz-Lösung elektrolytisch abgeschieden wurde, sollte die Aufgabe für die Schüler zu bewältigen sein.

18.1 Die elektrolytische Metallgewinnung aus wässriger Lösung

Versuch 44: Modellversuch zur elektrolytischen Zinkgewinnung

nach [Jansen 1994, S. 312 ff]

Geräte: 1 Kupfer- und 1 Kohleelektrode, Kabelmaterial mit Klemmen, Wäscheklammern, 200-mL-Becherglas breite Form oder Kristallisierschale, Gleichspannungsquelle (6 V)

Chemikalien: Zinksulfat-Lösung $c(\text{ZnSO}_4) = 0,5 \text{ mol/L}$

Durchführung: Eine Kupfer- und eine Kohleelektrode werden in einem 200-mL-Becherglas an gegenüberliegenden Stellen mit Wäscheklammern befestigt. Das Becherglas wird mit Zinksulfat-Lösung gefüllt, bis die Elektroden mindestens 2 Zentimeter eintauchen. Die Kupferelektrode wird mit dem Minuspol und die Kohleelektrode mit dem Pluspol der Spannungsquelle verbunden. Die Spannungsquelle wird auf 3,5 V Gleichspannung eingestellt und die Elektroden für mind. 2 Minuten beobachtet.

Beobachtung: Die Kupfer-Katode überzieht sich mit einem silbrig glänzenden Metall. Vereinzelt sind Gasblasen beobachtbar. An der Kohle-Anode wird ein Gas gebildet.

Deutung: Das an der Katode abgeschiedene Metall muss Zink sein. Zink lässt sich demnach aus wässrigen Lösungen elektrolytisch gewinnen. Mit Hilfe des Vorwissens aus den Konzeptbausteinen 1 - 3 können folgende Elektrodenreaktionen aufgestellt werden.

Kohle-Anode: $6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{ H}_3\text{O}^+ + 4 \text{ e}^-$ ⁴²

Kupfer-Katode: $2 \text{ Zn}^{2+} + 4 \text{ e}^- \rightarrow 2 \text{ Zn}$ und $2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2 \text{ OH}^-$

Didaktische Anmerkung: An dieser Stelle kann auf die Bedeutung der Überspannung für die Zinkabscheidung eingegangen werden. Es bietet sich dazu Versuch 15 des 1. Konzeptbausteines an.

Das angewendete Elektrolyseverfahren wird im Prinzip genau so an verschiedenen Standorten in Deutschland angewendet. Auf ähnliche Weise können neben Zink auch Metalle wie Zinn, Nickel, Blei, Kupfer und Silber dargestellt werden. Zur Vermittlung des Grundprinzips der elektrolytischen Metallgewinnung aus einer wässrigen Lösung ist aus Sicht des Autors der Versuch 44 ausreichend. Weiterführende Informationen und Experimente zur Zinkelektrolyse, passend für den Einsatz im Chemieunterricht, finden sich u. a. in [Jansen 1994, 309ff].

Die Elektrolyse kann jedoch nicht nur zur Metall-Gewinnung eingesetzt werden, es können mit ihr auch verunreinigte Metalle, die z.B. beim Recycling anfallen, gereinigt (*raffiniert*) werden. So ist es z.B. möglich Metalllegierungen systematisch zu trennen. Eines der wichtigsten Nutzmatalle bei dem die Reinigung eine große Rolle spielt ist Kupfer, welches

⁴² Der entstehende Sauerstoff reagiert zum Teil mit dem Elektrodenmaterial weiter zu Kohlenstoffdioxid (siehe Hinweise zu Versuch 4a).

in riesigen Mengen in unserem Alltag vorkommt. Reines Kupfer ist z.B. als Leitermaterial aus der Elektrotechnik nicht wegzudenken. Als Legierung mit Zink (Messing), Zinn (Bronze) oder Zink und Nickel (Neusilber) wird es für sehr viele Metallgegenstände des Alltags verwendet, z.B. Essbesteck, Kunstgegenstände, Musikinstrumente, Werkzeug, Schrauben, Maschinenteile, Baumaterialien, Rohre u. v. a. m.. Auch die Euromünzen sind aus einer Kupferlegierung, dem „Nordischen Gold“ hergestellt.

Wie die sogenannte elektrolytische Kupfer-*Raffination* funktioniert, sollen die Schüler am besten selbst herausfinden, indem sie den folgenden Versuch durchführen und dabei genau beobachten.

Versuch 45: Modellversuch zur Kupferraffination

nach [Jansen 1993, S. 316]

Geräte: 1 Kohleelektrode, 1 Messingblech oder 1 Euromünze (10 Ct, 20 Ct oder 50 Ct), Gleichspannungsquelle (6 V), Kabelmaterial mit Krokodilklemmen, 250-mL-Becherglas oder kleine Kristallisierschale, Wäscheklammer

Chemikalien: Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$ (ätzend, C)

Durchführung: Die Kohleelektrode und die Münze (oder das Messingblech) werden im Abstand von 2 cm am inneren Becherglasrand mit Hilfe von Wäscheklammern befestigt. In das Becherglas wird Schwefelsäure gefüllt, bis beide Elektroden darin eintauchen. Die Kohleelektrode wird an den Minuspol und die Gegenelektrode entsprechend an den Pluspol der Spannungsquelle angeschlossen. Die Spannung wird auf 4,5 V Gleichspannung eingeregelt und anschließend die Elektroden beobachtet.

Beobachtung: An der Kohlekatode ist eine starke Gasentwicklung beobachtbar. Die Anode wird zunehmend kupferfarben und die Lösung um die Anode färbt sich hellblau. Erreicht der hellblaue Bereich die Katode, dann scheidet sich an ihr ein rotbrauner Niederschlag ab.

Deutung: Die Anode (Messing oder Münze) besteht aus einer Kupferlegierung, „verunreinigtem“ Kupfer. Im Messing ist neben Kupfer Zink enthalten und die Münzen bestehen neben Kupfer aus Zink, Zinn und Aluminium (Nordisches Gold). An der Anode werden alle Bestandteile oxidiert, wobei je nach Stellung in der Spannungsreihe vorwiegend die unedleren Metalle (Zink, Zinn, Aluminium) in Lösung gehen, weshalb die „Restelektrode“ kupferfarben erscheinen. Kupfer wird allmählich auch oxidiert und bildet den hellblauen Elektrolyten.

An der Kohlekatode wird anfangs Wasser zu Wasserstoff reduziert. Anschließend scheidet sich rotbraunes, reines Kupfer ab, denn nur Metalle, die ein positiveres Standardpotential als Wasserstoff bei $\text{pH} = 0$ haben, werden abgeschieden. Solange nennenswerte Kupfer-Ionen-Konzentrationen in der wässrigen Lösung vorhanden sind, wird statt Wasserstoff

Kupfer abgeschieden und die unedleren Metallionen (die „Verunreinigungen“) werden in der Lösung gehalten.

Fachliche Ergänzung: Sollten in der als Anode geschalteten Kupferlegierung edlere Metalle als Kupfer enthalten sein, z.B. Silber, dann werden diese nicht oxidiert solange sich noch unedlere Metalle an der Anode befinden. Sie fallen als Metallstaub aus der Legierung und bilden den sogenannten wertvollen Anodenschlamm direkt unter der Anode. Die Kupfer-Raffination wird großtechnisch mit schwefelsaurer Kupfer(II)-sulfat-Lösung durchgeführt.

Mit Hilfe der Elektrolyse lassen sich verunreinigte Metalle und Metallmischungen (Legierungen) trennen.

Die *Kupfer-Raffination* ist ein weltweit verbreitetes Verfahren, dass durch den zunehmenden Wert des Kupfers in der boomenden Elektrotechnik stark an Bedeutung gewinnt. Die an Versuch 45 vermittelte elektrolytische *Kupfer-Raffination* unterscheidet sich prinzipiell nicht von anderen elektrolytischen *Metall-Raffinationen* und kann als Exempel für die Vielzahl möglicher *Metall-Raffinationen* im Unterricht thematisiert werden.

Überleitung zu Kapitel 18.2: Die Metallgewinnung aus wässriger Lösung wurde von den Schülern bereits mehrfach in den vorangegangenen Konzeptbausteinen durchgeführt und ist ihnen vertraut. Dass aber auch zahlreiche Metalle nicht so problemlos gewonnen werden können, wird die Schüler überraschen, obwohl sie das anhand der bereits behandelten Spannungsreihe ableiten könnten. Als Beispiel für ein solches Metall soll Lithium dienen. Es ist den Schülern aus dem Sprachgebrauch geläufig, da es im Alltag in moderner Akkumulatoren-Technik verwendet wird. Gediegen wird es zwar nur für Lithium-Knopfzellen verwendet, aber die Lithium-Ionen-Akkus der Handys sind den Schülern ein Begriff. Im Folgenden Kapitel sollen die Schüler versuchen, Lithium analog zum vorherigen Zink elektrolytisch zu gewinnen, wobei Versuch 46 zum Aufwerfen einer einführenden Problemstellung dient.

18.2 Die elektrolytische Metallraffination aus einer Salzschmelze

Versuch 46: Elektrolyse einer wässrigen Lithiumchlorid-Lösung

analog Versuch 7a

Geräte: 1 Nিকেelektrode ⁴³ (z.B. Nickelspatel), 1 Kohleelektrode (z.B. Bleistiftmine), 9-V-Batterie oder andere Gleichspannungsquelle, 2 Kabel mit 4 Klemmen, 250-mL-Becherglas oder kleine Kristallisierschale

Chemikalien: gesättigte Lithiumchlorid-Lösung $c(\text{LiCl}) \approx 1 \text{ mol/L}$

Durchführung: Der Versuch wird entsprechend Abb. 84 aufgebaut. Die Kohleelektrode wird mit Hilfe des Kabelmaterials an den Pluspol und die Nিকেelektrode an den Minuspol der Spannungsquelle angeschlossen. Die Elektroden sollten einen Abstand von mindestens 5 - 6 cm haben, um nicht zu viel Gas zu entwickeln. Der Geruch über der Lösung wird vorsichtig durch Fächeln geprüft.

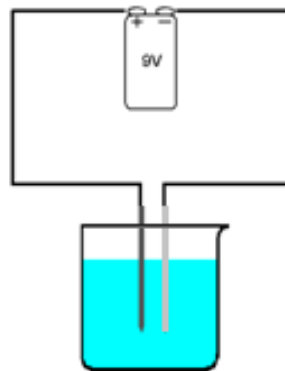
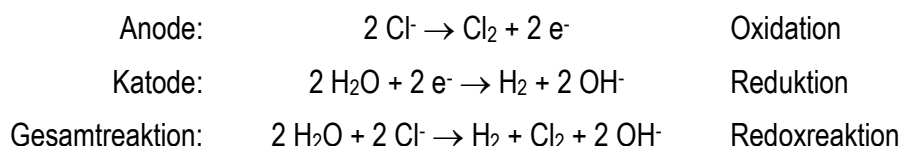


Abbildung 84: Aufbau Versuch 45

Beobachtungen: An beiden Elektroden ist eine Gasentwicklung beobachtbar. Über der Lösung riecht es nach „Schwimmbad“. Bei Verwendung einer passivierten Eisenelektrode kann sich die Lösung nach wenigen Minuten gelb/grün färben.

Deutung: An der Kohleelektrode, also der Anode, wird oxidativ Chlor gebildet. An der Katode wird der edelste, vorhandene Stoff reduziert. Sieht man in die elektrochemische Spannungsreihe, dann kann es in diesem Fall nur Wasser sein, das zu Wasserstoff reduziert wird. Die Reaktionsgleichungen können wie folgt aufgestellt werden.



⁴³ Um die Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse der Versuche 46 und 47 zu erhöhen, sollten in Versuch 46 die gleichen Elektrodenmaterialien wie in Versuch 47 verwendet werden. Praktisch kann in Versuch 46 auch eine Stahl-, Kupfer- oder Silberkatode verwendet werden.

Überleitung zu Versuch 47: In wässrigen Lösungen können keine sehr unedlen Metalle reduziert werden, weil vorher immer das edlere Wasser zu Wasserstoff reduziert wird (elektrochemisches Fenster des Wassers). Um dennoch Lithium elektrolytisch gewinnen zu können, braucht man demnach einen wasserfreien Elektrolyten. Rekapitulieren die Schüler die Funktion des Elektrolyten (1. Konzeptbaustein), dann wird schnell klar, dass das Wasser nur zur Erzeugung dissoziierter, beweglicher Ionen dient. Die zu lösende Frage ist demnach: Wie können die starren Ionen in einem Salzkristall beweglich gemacht werden, ohne ihn in Wasser zu lösen. Sollten die Schüler die Lösung nicht aus dem vorangegangenen Unterricht kennen, so bietet sich die lohnenswerte Gelegenheit einer Internet- oder Lehrbuchrecherche. Ist die Antwort auf die Frage gefunden, dass nämlich beim Schmelzen eines Salzes die Ionen ihre Gitterplätze verlassen und dadurch mobil werden, dann kann der folgende Versuch als Bestätigungsexperiment durchgeführt werden. Um den Versuch nicht bei zu hohen Temperaturen durchführen zu müssen, Lithiumchlorid schmilzt bei 610 °C, kann man sich einer eutektischen Lithiumchlorid-enthaltenden Salzmischung bedienen. Eine Mischung aus 8,5 g Lithiumchlorid und 10,5 g Kaliumchlorid bietet sich dafür an. Sie hat einen Schmelzpunkt von ca. 360 °C (siehe Abb. 88). Die Mengen können bei Einhaltung des Verhältnisses hochskaliert werden.

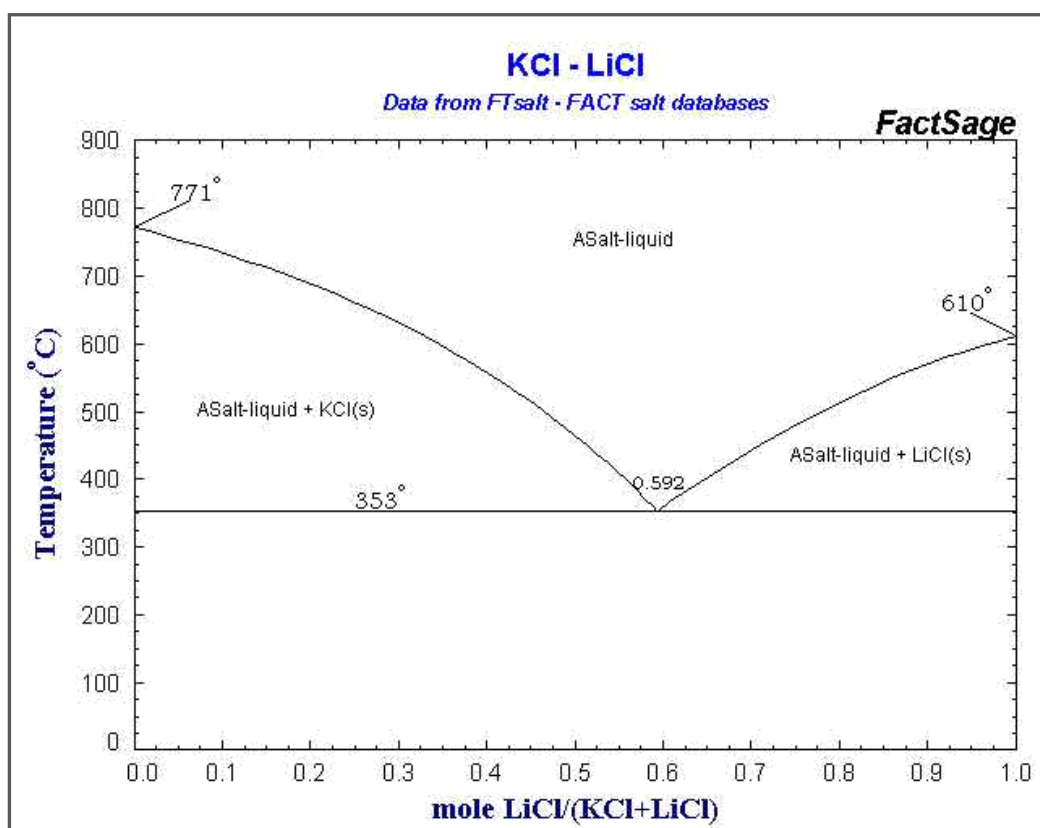


Abbildung 85: Zusammensetzung des Eutektikums [EutecticFinder]

Versuch 47: Modellversuch zur Schmelzflusselektrolyse von Lithium (Demo)

Geräte: 1 Reagenzglas $\varnothing = 3$ cm, 1 Kohleelektrode (Länge mind. 20 cm, $\varnothing = 2 - 6$ mm), 1 Nickelelektrode (z.B. Nickelspatel), Feststofftrichter, Glasstab, Brenner, Mörser und Pistill, Schale mit Sand, große Kristallisierschale

Chemikalien: Lithiumchlorid (mind. 8,5 g), Kaliumchlorid (mind. 10,5 g), Spiritus

Sicherheit: **Der Versuch ist wegen der starken Chlor-Darstellung unter einem Abzug durchzuführen!**

Durchführung:

1. In einem Mörser werden 8,5 g Lithiumchlorid und 10,5 g Kaliumchlorid gründlich gemischt und die Mischung in ein großes Reagenzglas eingefüllt. Der Versuch wird entsprechend der Abbildung 85 unter einem **Abzug** aufgebaut. Die Kohleelektrode muss über der Nickelelektrode im Abstand von 1 – 2 cm eingespannt werden. Die Nickelelektrode wird an den Minuspol und die Kohleelektrode entsprechend am Pluspol der Spannungsquelle angeschlossen.

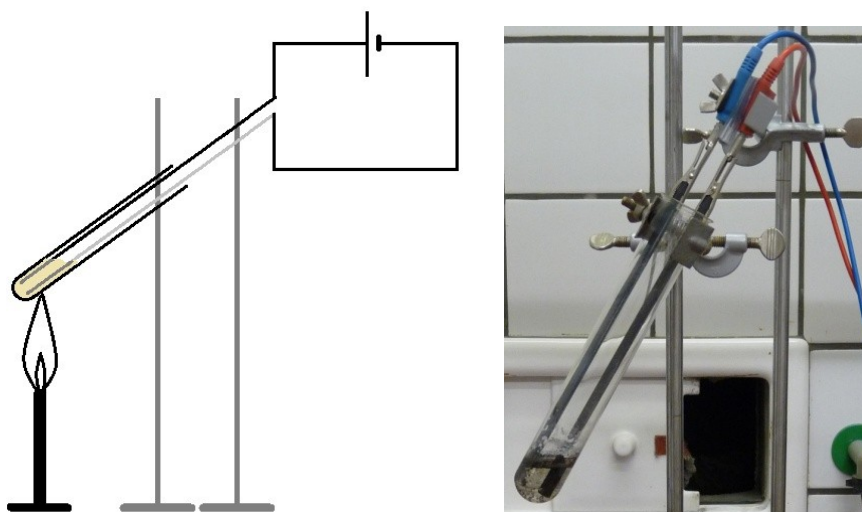


Abbildung 86: Versuchsaufbau Schmelzflusselektrolyse von Lithium

Die Salzmischung wird mit Hilfe eines Brenners zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen. Sie schmilzt bei ca. 360 °C. Ist die Salzschnmelze klar, wird die Spannung auf ca. 6 V (ca. 3 A) geregelt und die Elektroden werden für 2 Minuten beobachtet.

2. Nach 2 Minuten wird die Spannungsquelle ausgeschaltet und die Elektroden aus dem Reagenzglas genommen. Der Brenner wird entfernt und unter das abkühlende Reagenzglas eine Schale mit Sand gestellt, denn die sich ausdehnende, erstarrende Schmelze lässt das Reagenzglas zerspringen. Der untere Teil der Nickelelektrode wird genau beobachtet, anschließend mit wenigen Tropfen Wasser befeuchtet und die Farbe genau betrachtet.

Anschließend werden der Nickelspatel und die abgekühlte Schmelze in Spiritus eingelegt, um Alkalimetallreste abreagieren zu lassen. Der Spiritus wird in den organischen Abfällen entsorgt.

Beobachtung: Die Salzmischung schmilzt zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit. Während der Elektrolyse ist an der Kohle-Anode eine deutliche Gasentwicklung beobachtbar. An der Nickel-Katode sind graue Schlieren erkennbar, die nach und nach die gesamte Schmelze grau färben. Nachdem die Nickel-Katode aus der Schmelze entfernt wurde, ist auf ihr ein silbrig grauer Überzug beobachtbar. Befeuchtet man diesen Überzug mit wenigen Tropfen Wasser, so entzündet er sich und reagiert mit deutlicher, rötlicher Lichtabgabe (siehe Abb. 86).

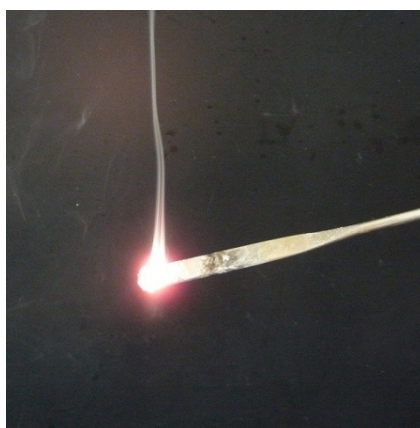


Abbildung 87: Beobachtung Versuch 46

Deutung: Aufgrund frei beweglicher Ionen ist die Salzschnmelze elektrisch leitfähig. An der Anode werden Chlorid-Ionen zu Chlor oxidiert, weshalb der Versuch unter einem Abzug durchgeführt werden muss. An der Katode werden Kalium- oder Lithium-Ionen zum silbrigen Metall reduziert. Nach der elektrochemischen Spannungsreihe müsste es Kalium sein, das auf der Nickel-Katode abgeschieden wird, denn es ist mit seinem Standardpotential (E°) von -2,92 V edler als Lithium mit -3,04 V [Handbook, S. 8-20]. Sieht man sich aber das rötliche Licht bei der Reaktion des Überzuges mit Wasser an, dann könnte der Überzug eher aus Lithium bestehen als aus Kalium, welches bei thermischer Anregung eher blass violettes Licht emittiert (siehe Abb. 87).

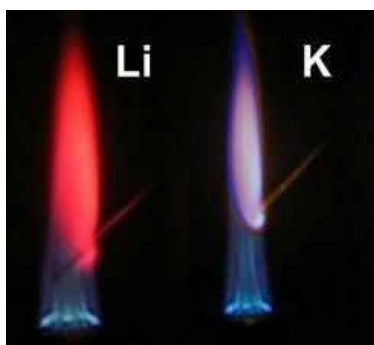
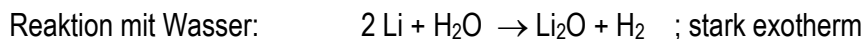
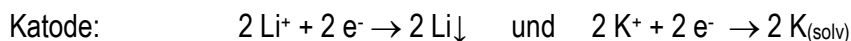


Abbildung 88: Flammenfärbung von Lithium und Kalium [chem. Exp.]

Recherchiert man in Fachbüchern, dann stellt man fest, dass beide Metalle dargestellt werden. Da sich aber Kalium hervorragend in der Kaliumchlorid-Schmelze löst, wird nur das Lithium an der Elektrode abgeschieden. Das ist auch der Grund, weshalb Kalium nicht auf diese Weise elektrolytisch dargestellt werden kann. (nach [Holleman 2007, S. 1273])

Die stattfindenden Elektrodenreaktionen sind folgende:



Praktische Hinweise: Während des Versuches ist immer damit zu rechnen, dass das Reagenzglas aufgrund der thermischen Belastung reißt. Entsprechende Vorkehrungen sind sinnvoll.

Da die heiße Salzmischung in Kombination mit gelöstem Chlor sehr korrosiv wirkt, haben sich bei Tests nur Nickel- und Kohleelektroden als tauglich erwiesen. Kupferelektroden hätten aufgrund ihrer Farbe das abgeschiedene, silbrige Lithium besser zeigen können, wurden in Tests jedoch schnell oxidiert.

Die mit Lithium überzogene Nickel-Elektrode könnte wahrscheinlich in der sehr interessanten, von DIERKS und VENNEMANN beschriebenen, Lithium-Zelle [Dierks 2004] verwendet werden.

Das angewendete Verfahren wird fachsprachlich als *Schmelzflusselektrolyse* bezeichnet. Mit diesem Verfahren lassen sich sehr unedle Metalle wie Natrium, Magnesium, Aluminium u. v. a. m. elektrolytisch gewinnen. Es wurde von dem englischen Chemiker HUMPHRY DAVY 1807 erfunden und ist heute gerade aufgrund der wirtschaftlichen Bedeutung des Aluminiums ein weltweit sehr wichtiges Verfahren. (nach [Jansen 1994, S. 325])

In [Jansen 1994] finden sich weitere lohnenswerte Versuche zur *Schmelzflusselektrolyse*, wie z.B. die Darstellung von Natrium und Kalium aus ihren Hydroxid-Schmelzen, wie es schon DAVY praktizierte. Technische Details und weiterführende Informationen zur *Schmelzflusselektrolyse* finden sich in vielen Chemieschulbüchern und natürlich im Internet.

Vertiefungsmöglichkeiten des Themas „Großtechnische Elektrochemie“

Die Versuche 44 bis 47 können den Schülern die Grundprinzipien des Einsatzes der Elektrochemie zur Metallgewinnung vermitteln. Natürlich kann jedes der Einzelthemen weit vertieft werden. Eine aus der Sicht des Autors sinnvolle Vertiefung wäre die Anwendung der im 1. Konzeptbaustein vermittelten Faraday'schen Gesetze auf die elektrolytische

Metallgewinnung. Unter Einbeziehung von Energiekosten, Metallpreisen und umweltgerechter Abfallentsorgung können die Einzelthemen auch in Richtung wirtschaftlich-ökologischer Bewertung gewinnbringend erweitert werden.

Ein weiteres Verfahren, dass klassisch im Chemieunterricht unter der Rubrik „Großtechnische Elektrochemie“ behandelt wird, ist die Chlor-Alkali-Elektrolyse. Sie ist in nahezu jedem Oberstufen-Chemiebuch vertreten und in vielen werden sogar ihre verschiedenen, technischen Umsetzungen, wie das Diaphragmaverfahren, das Membranverfahren und das veraltete Amalgamverfahren, detailliert behandelt. In JANSENS „Handbuch der experimentellen Chemie“ [Jansen 1994] sind diverse für den Chemieunterricht sehr empfehlenswerte Experimente zu den verschiedenen Verfahren der Chlor-Alkali-Elektrolyse beschrieben, weshalb an dieser Stelle auf die Darstellung alternativer Versuche verzichtet wird. Die Behandlung des Themas ist definitiv lohnenswert und kann gerade im Hinblick auf die ingenieurstechnische Raffinesse der verschiedenen Verfahren empfohlen werden.

Überleitung zu Kapitel 19: Da viele Metalle unter hohem Energieaufwand produziert werden müssen, ist es von sehr großer, wirtschaftlicher Bedeutung, dass viele unedlere Metalle einer natürlichen Veränderung, der Korrosion, unterliegen. Diese Metalle können ihren geplanten Zweck nur zeitlich begrenzt und unter Anwendung von Schutzmaßnahmen erfüllen. Wie diese Schutzmaßnahmen im Einzelnen aussehen, wird im folgenden Kapitel in Kürze theoretisch betrachtet.

19. Korrosion und Korrosionsschutz

Das Thema „Korrosion“ ist wie oben erwähnt von hoher wirtschaftlicher Bedeutung und wahrscheinlich deshalb auch seit jeher ein Teil des Chemieunterrichtes. Die zahlreichen Unterthemen des Themas „Korrosion“ wie Säure- und Sauerstoffkorrosion, Flächen-, Loch- und Nadelstichkorrosion, Lokalelemente und Rostumwandler werden an dieser Stelle nicht weiter thematisiert. Sie sind in ausführlichster Form seit Jahrzehnten in den entsprechenden Oberstufenschulbüchern enthalten. Diese bieten eine Vielzahl von Abbildungen, Schemata und Experimenten, die aufgrund ihrer Kürze häufig sehr gut als Schülerexperimente geeignet sind. Um das vorliegende Konzept nicht unnötig aufzubauschen und die ohnehin bekannten Informationen redundant darzustellen, wird im Folgenden der Fokus auf die Darstellung eines möglichen, kurzen Ganges durch die Korrosionsschutzverfahren gelegt. Denn durch die starke Zunahme der Vielfalt solcher Verfahren wird es zunehmend schwerer, eine sinnvolle, kleine Auswahl der wichtigsten zu treffen und diese für einen erkennbaren „roten Faden“ im Unterricht untereinander sinnvoll zu verknüpfen. Die im Folgenden dargestellten Versuche sind eine Anregung, wie eine solcher „roter Faden“ durch die fünf wichtigsten Korrosionsschutzverfahren aussehen könnte. Die prinzipiell vorgestellten Verfahren werden dabei exemplarisch auf ihre Wirksamkeit gegenüber der Sauerstoffkorrosion untersucht.

Weiterführende, auf den Chemieunterricht zugeschnittene Experimente, finden sich unter [Jansen 1994, 270ff].

19.1 Korrosionsschutz durch eine Schutzschicht aus Farbe oder Lack

Der einfachste und für die Schüler offensichtlichste Korrosionsschutz ist der Überzug des Metalls durch eine Schutzschicht aus Farbe oder Lack, weshalb die „Reihe“ damit gestartet wird.

Versuch 48: Eisennagel mit Nagellack

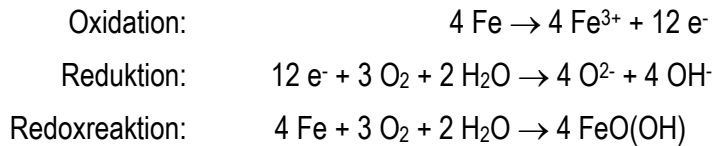
Geräte: Stahlnagel oder ein Stück Eisendraht, Petrischale mit Deckel, Eisenwolle

Chemikalien: klarer Nagellack (z.B. „Rival de Loop Berlin Top Coat“ von Rossmann), Salzsäure $c(\text{HCl}) = 1 - 2 \text{ mol/L}$

Durchführung: Der Stahlnagel oder Eisendraht wird mit Eisenwolle und Salzsäure gereinigt. Anschließend wird der trockene Nagel auf der Hälfte seiner Länge mit Nagellack bestrichen. Nach der deklarierten Trocknungszeit, diese kann mit einem Föhn verkürzt werden, wird der präparierte Nagel in einer Petrischale mit Leitungswasser gelegt und diese abgedeckt. Der Aufbau wird nach mindestens 12 Stunden auf Veränderungen kontrolliert.

Beobachtung: Der unlackierte Teil des Nagels ist von einem orange-roten Niederschlag umgeben und bedeckt. Der lackierte Teil hat sich nicht verändert.

Deutung: Der orange-rote Niederschlag ist Eisen(III)-oxidhydroxid $\text{FeO}(\text{OH})$ (Rost), hervorgerufen durch die Reaktion des Eisens mit gelöstem Luftsauerstoff nach folgender Reaktionsgleichung. nach [Riedel 1999, S. 814]



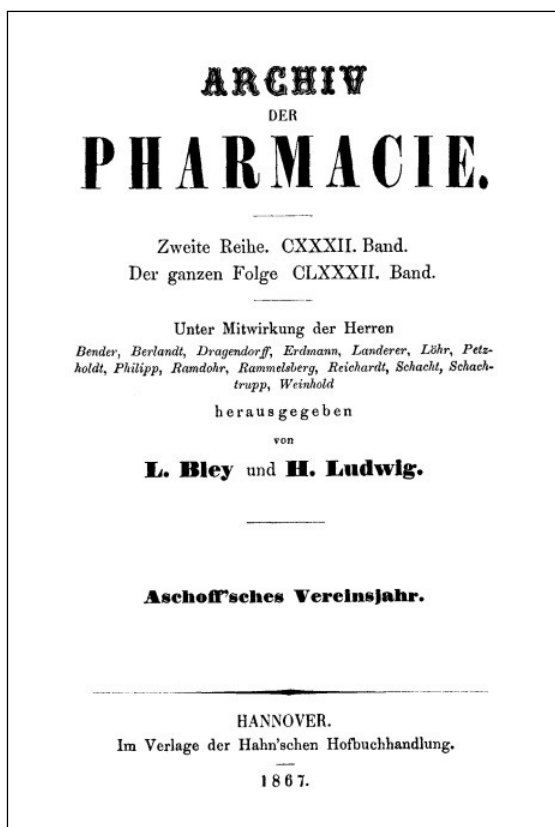
Der Lack schützt den Teil des Eisennagels wirksam vor gelöstem Luftsauerstoff, so dass keine Reaktion stattfindet.

Überleitung zu Versuch 49: In der Technik sind eine Vielzahl von organischen und anorganischen Korrosionsschutzanstrichen üblich. Sie reichen von Harzen über Öle bis hin zu Kunststoffbeschichtungen. Die Beschichtungen haben aber auch Grenzen. So können Lacke durch UV-Strahlung, Austrocknung, mechanische und chemische Belastung mit der Zeit altern. Dadurch entstehen Risse, in denen es dann wieder zur Korrosion kommen kann.

Eine andere robustere Schutzschicht könnte aus Metall bestehen. Einem Metall, das selber nicht rostet, also edles Metall wie Gold, Silber oder Kupfer. Auch unedle Metalle wie Zink, Nickel und Chrom, die durch eine eigene festsitzende Oxidschicht nicht korrosionsanfällig sind, wären denkbar.

19.2 Korrosionsschutz durch eine Schutzschicht aus Metall

Um Metalle mit einer Schicht aus Kupfer zu überziehen, gibt es zahlreiche Vorschriften. Allen gemeinsam ist, dass schöne, metallisch glänzende Überzüge meist nur aus Komplexverbindungen des entsprechenden Metallions erhalten werden. Andernfalls sehen die Überzüge meist stumpf aus und haften schlecht am Grundmetall. Da das Verkupfern eine lange Tradition hat, kann es einmal ganz interessant sein in der Geschichte der Chemie nach solchen „Rezepten“ zu recherchieren. Ein mögliches Rezept aus den 1860iger Jahren findet sich unten und wurde der Zeitschrift *Archiv der Pharmacie* [Pharmacie] entnommen. Es kann für Schüler durchaus interessant sein, solche Zeugnisse der Wissenschaftsgeschichte mit der für die damalige Zeit typischen Aufmachung und der teilweise ungewohnten Ausdrucksweise zu erkunden. Die Schüler könnten in Kleingruppen den Auftrag bekommen, die heute unüblichen Eigennahmen und Bezeichnungen mit Hilfe des Internets oder von Fachbüchern zu recherchieren und daraus eine Vorschrift mit 1/50 verkleinerten Ansatzgröße zu erstellen, die sie anschließend testen. In der originalen Vorschrift fehlen Geräte zur Zubereitung des „Kupferbades“. Die Schüler müssen sich also ihre Vorgehensweise Schritt für Schritt überlegen und welche Geräte sie dafür brauchen. Ein mögliches Beispiel für eine aus dem Original interpretierte Vorschrift findet sich als Versuch 49 unten.



Methode zum Verkupfern des Gusseisens.

.....„Dem von WEIL beschriebenen Verfahren zum Verkupfern gusseisener Gegenstände stellt PAYEN das Zeugnis unbedingter Brauchbarkeit aus. Zur Prüfung desselben wurden in einem aus Steinzeug¹ bestehenden Gefäße 750 Grm.² Seignettesalz³ in 4 Liter Wasser gelöst und 400 Grm. käufliches Aetznatron⁴ zugesetzt. Hiermit vermischte man eine Lösung von 175 Grm. Kupfervitriol⁵ in 1 Liter Wasser [...]. Die zu verkupfernden Gegenstände wurden [...] [mit verdünnter Schwefelsäure gereinigt,] mit einer Kratzbürste aus Eisendraht gebürstet, mit dünnem Zinkdrahte umwickelt und mittels desselben im alkalischen Kupferbade aufgehängt. Nach 1, 2 und besser nach 3 tägiger Eintauchung waren die Gegenstände schön verkupfert. [...] “

Auszug aus dem 182. Band von 1867, Ausgabe 1-2, S. 112

¹ Porzellan

² veraltete Einheitszeichen der Einheit Gramm [g]

³ Kaliumnatriumtartrat, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, (das Kalium-Natrium-Salz der Weinsäure)

⁴ Natriumhydroxid, NaOH

⁵ Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Versuch 49: Verkupfern von Stahl nach historischer Vorschrift

Der folgende Ansatz ist auf 1/50 des originalen aus [Pharmacie] verkleinert.

Geräte: 200-mL-Erlenmeyerkolben, 100-mL-Becherglas, 150-mL-Becherglas, 100-mL-Messzylinder, Gegenstand aus Stahl (z.B. Stahlnagel, Schlüssel; Der Gegenstand sollte die 100-mL-Marke des 150-mL-Becherglases nicht überragen.), verzinkter Eisendraht (Baumarkt), Glasstab, Pinzette, Eisenwolle

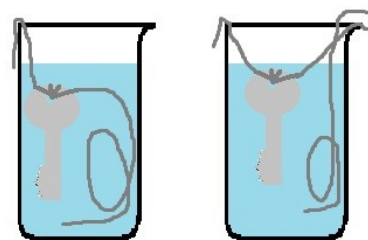
Chemikalien: Kaliumnatriumtartrat-Tetrahydrat (15 g), Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (3,5 g), Natriumhydroxid-Plättchen (8 g), verdünnte Schwefelsäure $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$ (verdünnte Salzsäure ist genauso möglich)

Durchführung: Der zu verkupfernder Stahlgegenstand muss gründlich von Fetten, Rost und Schmutz befreit werden. Dazu wird er erst mit Eisenwolle und anschließend in einem Bad aus verdünnter Schwefelsäure gereinigt. Anschließend werden 15 g Natriumkaliumtartrat-Tetrahydrat in 80 mL Wasser in einem 200-mL-Erlenmeyerkolben gelöst. Dazu werden 8 g Natriumhydroxid gegeben und ebenfalls gelöst. In einem 100-mL-Becherglas löst man 3,5 g Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat in 20 mL Wasser. Nachdem die Tartrat- und die Kupfer(II)-Lösung vollständig gelöst sind, werden beide Lösungen in einem 150-mL-Becherglas zum Tauchbad vereint. (Es fällt evtl. ein hellblauer Niederschlag von Kupfer(II)-hydroxid aus, der sich durch rühren mit einem Glasstab schnell löst.)

An dem gereinigten Stahlgegenstand wird ein 50-cm-langes Stück verzinkter Draht gewickelt (siehe Abb. 89). Dabei ist zu bedenken, dass der Gegenstand unter der Wicklung nur unsauber und ungleichmäßig verkupfert wird.



Abbildung 89: Befestigung des verzinkten Drahtes am Stahlgegenstand



Variante 1

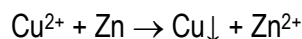
Variante 2

Abbildung 90: Varianten der Befestigung im Tauchbad

Anschließend hängt man den Stahlgegenstand am kurzen Drahtende in das Tauchbad und biegt das lange Drahtende ebenfalls hinein. (siehe Abb. 90). Nach mindestens 1 Tag kann der Gegenstand aus dem Bad genommen, mit Wasser abgespült und mit einem Tuch poliert werden.

Beobachtung: Nach mindestens einem Tag ist der Stahlgegenstand glänzend und stabil verkupfert. Am verzinkten Draht hat sich ein brauner Niederschlag gebildet. Das Tauchbad hat sich optisch nicht verändert.

Deutung: Zink ist unedler als Eisen und reduziert die Kupfer(II)-Ionen der Lösung zu Kupfer und wird selbst zu Zink-Ionen oxidiert.



Das Kupfer scheidet sich sowohl auf dem Zink als auch auf dem Gegenstand ab, weil beide elektrisch leitend verbunden sind und so die Kupfer(II)-Ionen die Elektronen vom Zink auch am Gegenstand aufnehmen können. Da auch Eisen unedler ist als Kupfer, würde sich der Gegenstand auch ohne das Zink mit Kupfer überziehen, aber mit dem Zink funktioniert das deutlich schneller. Den in Versuch 50 prinzipiell ablaufenden Vorgang nennt man *Zementation von Metallen*. Er wurde bereits unter Versuch 26a und b des 2. Konzeptbausteines behandelt.

Praktische Hinweise: Verdünnte Salzsäure ist zur Reinigung der Gegenstände ebenso geeignet wie verdünnte Schwefelsäure. Für Schülerversuche bietet sich Salzsäure an, weil versehentliche Salzsäurespritzer keine Löcher auf Baumwolltextilien verursachen, im Gegensatz zu Schwefelsäure.

Da verzinkter Draht einfacher zu beschaffen ist als reiner Zinkdraht, der verzinkte aber nur eine dünne, oberflächige Zinkschicht hat, muss so viel wie möglich verzinkter Draht in das Tauchbad ragen. Andernfalls ist die Verkupferung unvollständig, da sie nach dem Zinkumsatz endet.

Sollte die Beschaffung des Kaliumnatriumtartrates problematisch sein, dann kann auch Fehling'sche Lösung II verwendet werden.

Fachlicher Hinweis: Das Tartrat dient zur Komplexierung der Kupfer(II)-Ionen, wodurch glänzende, gleichmäßige Kupferabscheidungen erhalten werden. Das Natriumhydroxid erhöht die Leitfähigkeit der Lösung und senkt das Potential des Redoxpaares $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, wodurch das Zink keine Wasserstoffentwicklung hervorrufen kann.

Es ist auch möglich, den Zinkdraht durch einen Kupferdraht zu ersetzen. Damit die Verkupferung dann aber noch in kurzer Zeit funktioniert, muss der Vorgang durch eine äußere Spannungsquelle angetrieben werden. (siehe Abb. 91)

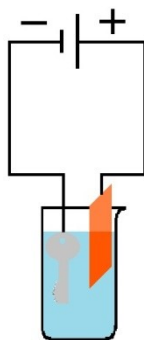


Abbildung 91: Verkupfern mit äußerer Spannungsquelle (Galvanisieren)

Die Vorteile dieser Anordnung sind, dass die Kupfer(II)-Lösung nicht mit der Zeit an Kupfer(II)-Ionen verarmt und die Geschwindigkeit der Kupferabscheidung über die Spannung der Spannungsquelle genau eingestellt werden kann, um optimale Kupferschichten zu erhalten. Man nennt dieses Verfahren dann *Galvanisieren*. Galvanisch kann aber nicht nur Kupfer auf andere Metalle aufgebracht werden, sondern auch Schichten aus Nickel, Chrom als Korrosionsschutz und Silber, Gold als Schmuckschicht. Auch elektrisch leitfähige Kunststoffe können mit den verschiedensten Metallen galvanisch beschichtet werden. (nach [Jansen 1986, 318 ff])

Überleitung zu Versuch 50: Mit den Schutzüberzügen aus Lacken oder Metallen können korrosionsanfällige Metallteile wirksam vor Korrosion geschützt werden. Denkt man aber an sehr große Stahlkonstruktionen wie Brücken, Schiffe oder die unzähligen Rohrleitungen, die weltweit im Erdboden verlegt sind, fällt es schwer sich einen langanhaltenden Korrosionsschutz durch Schutzschichten vorzustellen, da diese ja regelmäßig erneuert werden müssen. Wie können solch riesige Konstruktionen dauerhaft vor Korrosion geschützt werden?

Ein Objekt, an dem die Lösung für dieses Problem angewendet wird, kennt jeder Schüler und die meisten werden es in ihrer Federtasche bei sich führen. Die „Rede“ ist vom Bleistiftanspitzer. Sieht man sich die Stahlklingen von alten und neuen Metallanspitzern (siehe Abb. 92) an, dann fällt auf, dass sie keine Korrosionsspuren zeigen, obwohl sie der Luft- und Handfeuchtigkeit ausgesetzt sind. Um herauszufinden wie dieser Korrosionsschutz funktioniert, wird im Folgenden ein Metallanspitzer untersucht.



Abbildung 92: Standardmetallanspitzer [buntes]

19.3 Korrosionsschutz durch ein Opfermetall

Versuch 50: Korrosionstest am Magnesiumanspitzer

Geräte: 2 Magnesiumanspitzer, feiner Kreuzschraubenzieher, 1 Petrischale mit Deckel

Durchführung: Von einem Magnesiumanspitzer wird die Stahlklinge abgeschraubt. In eine Petrischale werden ein vollständiger Magnesiumanspitzer und eine einzelne Stahlklinge nebeneinander gelegt, die Schale mit Leitungswasser gefüllt bis der Anspitzer vollständig untertaucht und die Schale mit ihrem Deckel verschlossen. Nach mindestens 12 Stunden werden Klinge und Anspitzer beobachtet.

Beobachtung: Auf und um die einzelne Klinge hat sich ein orange-roter Niederschlag gebildet. Das Gehäuse des Anspitzers ist mit einem weißen Niederschlag überzogen, die Klinge ist jedoch vollkommen unverändert und mit wenigen Gasblasen besetzt.

Deutung: Die Deutung der Veränderungen der einzelnen Klinge ist relativ leicht. Sie zeigt deutliche Oxidationsspuren. Der orange-rote Niederschlag ist eine Eisen(III)-Verbindung (Rost = Eisen(III)-oxidhydroxid $\text{FeO}(\text{OH})$).

Das Verhalten des ganzen Anspitzers ist nicht so leicht zu erklären. Die Stahlklinge und das Magnesiumgehäuse sind elektronenleitend und durch das Wasser auch ionenleitend verbunden. Sie bilden zusammen eine Galvani'sche Zelle, in der laut Spannungsreihe das Magnesium die Anode und die Stahlklinge (vereinfacht Eisen) die Katode bildet. Der weiße Niederschlag auf dem Magnesiumgehäuse des Anspitzers ist demnach eine Verbindung oxidierten Magnesiums, Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). An der Stahlklinge, der Katode, muss Wasser zu Wasserstoff reduziert worden sein, was die Gasblasen auf der Klinge erklärt. Außerdem könnte auch der im Wasser gelöste Luftsauerstoff reduziert worden sein.

Aus den Überlegungen kann geschlussfolgert werden, dass die Stahlklinge solange nicht rostet, solange sie mit Magnesium als Anode verbunden ist.

Magnesium-Anode: $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^-$

Stahl-Katode: $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2 \text{OH}^-$ und $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{OH}^-$

Gesamtreaktion: $\text{Mg} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\uparrow + \text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow$

Das Magnesium wird für die korrosionsfrei gehaltene Stahlklinge geopfert, weshalb es dann fachsprachlich als *Opferanode* bezeichnet wird.

Opferanoden sind vor allem an großen Eisen/Stahlkonstruktionen, welche ständig mit Feuchtigkeit in Kontakt sind üblich, z.B. an Schiffen oder Wassertanks. Aber auch das bekannte Verzinken schützt das darunterliegende, korrosionsanfällige Metall unter anderem auf diese Weise (siehe unten).

Eine artverwandte Schutzmaßnahme ist die *Fremdstromanode*, welche z.B. an Stahl-Brücken oder unterirdischen Rohrleitungen angewandt wird. Anstatt mit einem sehr unedlen Metall wird die Stahlkonstruktion mit dem Minuspol einer Spannungsquelle verbunden. Der Pluspol der Spannungsquelle ist an billigen Eisenschrott angeschlossen, der in unmittelbarer Nähe der zu schützenden Stahlkonstruktion vergraben wurde und durch Elektrolyte im Boden mit ihr ionenleitend verbunden ist. Bei dieser „Freiland-elektrolyse“ werden dann der Strom und die Spannung so angepasst, dass an der zu schützenden Stahlkonstruktion, welche als Katode geschaltet ist, alle oxidativen Einflüsse durch katodische Reduktion ausgeglichen werden. Die Eisenschrott-Anode im Boden wird allmählich oxidiert. Es können sogar korrodierte Stahl-Brücken, die z.B. nur durch Lacke

unzureichend vor Korrosion geschützt wurden, auf diese Weise restauriert werden. (nach [Hamann 2005, S. 626f])

Überleitung zu Versuch 51: Der Grundgedanke beim Verzinken ist nicht ausschließlich, dass das Zink das darunter liegende Metall als Opferanode schützt. Zink bildet an der Luft sehr schnell eine Oxidschicht aus Zinkoxid (ZnO) (und Zinkcarbonat), welche relativ witterungsbeständig und sauerstoffundurchlässig ist, sodass das darunterliegende Zink und alle weiteren Metalle nicht oxidiert werden. Die Ausbildung einer vor Korrosion schützenden Oxidschicht, welche das unedle Metall in Bezug auf Luftsauerstoff unempfindlich (passiv) werden lässt, nennt man *Passivierung* des Metalls. Andere unedle Metalle, die dazu fähig sind, sind z.B. Aluminium und Chrom. Verchromte Gegenstände sind im Alltag ebenso allgegenwärtig wie verzinkte. Will man nun aber auf einen Überzug aus Chrom oder Zink verzichten, aber trotzdem ihre passivierende Fähigkeit nutzen, dann gibt es dazu folgende, clevere Möglichkeit.

19.4 Korrosionsschutz durch Legieren

Versuch 51: Korrosionstest an rostfreiem Edelstahl

Geräte: 1 Petrischale mit Deckel, 1 kleiner Edelstahl-Gegenstand (z.B. Spritzenkanüle), 1 Stahlnagel oder 1 kleiner Eisen-Gegenstand z.B. ein Stück Eisendraht

Durchführung: Der Stahlnagel und die Edelstahlkanüle werden in eine mit Leitungswasser gefüllte Petrischale gelegt, diese mit dem entsprechenden Deckel verschlossen und nach mindestens 12 Stunde auf Veränderungen untersucht.

Beobachtung: Auf und um den Stahlnagel hat sich ein orange-roter Niederschlag gebildet. Die Edelstahlkanüle ist vollkommen unverändert.

Deutung: Der orange-rote Niederschlag ist ein Oxidationsprodukt des Eisens, Eisen(III)-oxidhydroxid $\text{FeO}(\text{OH})$.

Recherchiert man im Internet die Zusammensetzung von rostfreiem Edelstahl, dann stellt man fest, dass dieser Stahl eine Mischung (Legierung) aus Eisen und Chrom ist. Das Chrom bildet eine vor weiterer Oxidation schützende, festsitzende Oxidschicht aus. Man nennt diesen Vorgang *Passivierung* des Chroms (siehe oben). Ist im Stahl der Chromanteil höher als 10 %, dann bildet er genug Chromoxid, um das ganze Werkstück einzuhüllen und vor Korrosion wirksam zu schützen.

Überleitung zu Versuch 52: Auch das sehr unedle Metall Aluminium ist zur *Passivierung* fähig. Die schützende Schicht aus Aluminiumoxid ist jedoch von Natur aus sehr dünn, nur wenige Nanometer dick, und außerdem in starken Säuren und Basen löslich. Damit Gegenstände aus Aluminium dennoch möglichst lange den Witterungseinflüssen oder Einflüssen im Haushalt standhalten können, gibt es einen Trick ...

19.5 Korrosionsschutz durch Verstärkung der eigenen Oxidschicht (Passivierung)

Versuch 52: Verstärkung der Oxidschicht von Aluminium (Eloxieren)

nach [electronic]

Geräte: 1 Aluminiumblech, 1 Kupferblech, Gleichspannungsquelle (mind. 2 A), 3 500-mL-Gechergläser, Heizplatte, Amperemeter

Chemikalien: Schwefelsäure $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 15 - 20 \text{ Gew.-%}$, konz. Natriumhydroxid-Lösung, dest. Wasser

Sicherheit: **Schwefelsäure und Natriumhydroxid sind ätzend, daher unbedingt Schutzbrille und Schutzhandschuhe tragen! Da bei dem Versuch nicht unerhebliche Volumina Wasserstoff dargestellt werden, sollte für eine gute Belüftung gesorgt und Zündquellen entfernt werden!**

Durchführung:

Vorbereitung: Der zu verstärkende Bereich des Aluminiumbleches wird in einem Becherglas in konzentrierte Natronlauge gestellt, wodurch die vorhandene Oxidschicht entfernt wird. Anschließend wird das Blech unter fließendem Wasser abgespült.

Aufbau der Oxidschicht: Ein 500-mL-Becherglas wird soweit mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt, dass der zu verstärkende Bereich des Aluminiumbleches darin eintauchen kann. Die Apparatur wird entsprechen Abbildung 93 aufgebaut, die Bleche sollten nur wenige Zentimeter voneinander entfernt sein. Das Aluminiumblech wird an den Pluspol und das Kupferblech an den Minuspol der Spannungsquelle angeschlossen.

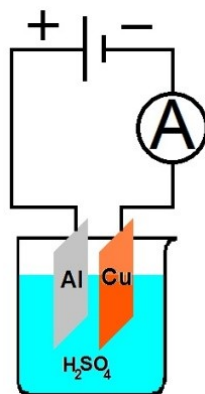
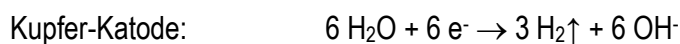
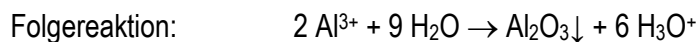


Abbildung 93: Versuchsaufbau Versuch 52

Anschließend wird die Spannungsquelle so eingestellt, dass ein Strom von 15 mA pro Quadratzentimeter Aluminiumblech (eintauchende, beidseitige Fläche) fließt. Z.B. hat ein 5 cm breites 5 cm eintauchendes Aluminiumblech eine eintauchende Fläche von $2 \cdot (5 \cdot 5) \text{ cm}^2 = 50 \text{ cm}^2$. Demnach müssten $50 \text{ cm}^2 \cdot 15 \text{ mA/cm}^2 = 750 \text{ mA}$ eingestellt werden. Die Elektrolyse sollte 60 Minuten betrieben werden, aber nach 30 Minuten ist bereits eine Veränderung des Aluminiumbleches erkennbar. Die Stromstärke muss gelegentlich nachgeregelt werden, weil sich der Widerstand des Aluminiumbleches durch die wachsende Oxidschicht verringert. Während und nach der Elektrolyse wird das Aluminiumblech beobachtet.

Beobachtung: Bei der Entfernung der Oxidschicht des Aluminiums kommt es zu einer Gasentwicklung. Während der Elektrolyse ist an der Kupfer-Katode eine deutliche Gasentwicklung sichtbar. Die Aluminium-Anode glänzt zunehmend weniger und wird matt weiß.

Deutung: Bei der Reinigung des Aluminiumbleches in Natronlauge wird die Oxidschicht entfernt und das „nackte“ sehr unedle Aluminium reagiert mit dem Wasser der Natronlauge zu Wasserstoff. Durch die Elektrolyse wird an der Kupfer-Katode ebenfalls Wasserstoff entwickelt. An der Aluminium-Anode wird das Aluminium zum weißen Aluminiumoxid (Korund) oxidiert. Die Reaktionen an den Elektroden können wie folgt formuliert werden.



Durch elektrolytische Oxidation (Eloxieren) kann ein unedles Metall gezielt mit einer vor Korrosion schützenden Oxidschicht versehen oder diese künstlich verstärkt werden. Im Falle des Aluminiums nennt man das Verfahren Eloxal-Verfahren, von elektrolytische Oxidation des Aluminiums.

Praktische Hinweise: Um eine stabile Oxidschicht zu erhalten, müsste diese nach der Elektrolyse in kochendem Wasser versiegelt werden. Außerdem ist der Einschluss von Farbstoffen in die Oxidschicht möglich. Entsprechende Anleitungen finden sich unter [electronic].

Auch der Vergleich eines eloxierten und unbehandelten Aluminiumstückes in Natronlauge wäre im Anschluss an den Versuch möglich und sinnvoll. Dazu sollte die eloxierte Aluminiumoxidschicht aber versiegelt werden, weil sie sonst wenig wirksam ist.

Zusammenfassung: Die Versuche 48 bis 52 skizzieren einen kurzen Weg durch die Korrosionsschutzverfahren, welche allein mit den Kenntnissen der Konzeptbausteine 1, 2 und 3 von den Schülern zu verstehen sein sollten. Es können prinzipiell noch diverse weitere Themen, wie z.B. die elektrochemische Analytik und Elektrolyseverfahren der organischen Chemie, in das Konzept eingewoben werden. Der Schwerpunkt der vier vorgestellten Konzeptbausteine liegt jedoch auf der leicht verständlichen Vermittlung der grundlegenden Mechanismen und Prinzipien der Elektrochemie.

Zusammenfassung

Die Elektrochemie zählt zu den anspruchsvollsten Themen des Chemieunterrichtes. Es ist daher nicht verwunderlich, dass es vielen Schülerinnen und Schülern schwer fällt die anerkannten elektrochemischen Theorien und Modelle zu verstehen. MAROHN und BURGER haben zu den Lernschwierigkeiten im Bereich der Elektrochemie im deutschen Schulsystem die aktuellsten Studien durchgeführt und zahlreiche Fehlvorstellungen und Lernschwierigkeiten aufdecken können. Ausgehend von der kompakten Darstellung ihrer wichtigsten Forschungsergebnisse wird ein ausführliches Unterrichtskonzept vorgestellt, dass unter Berücksichtigung dieser aufgedeckten Lernschwierigkeiten und der Grundsätze des Unterrichtsansatzes „Chemie fürs Leben“ einen modernen „Gang“ durch die Elektrochemie der gymnasialen Oberstufe in vier Konzeptbausteinen darstellt.

Der erste Konzeptbaustein wird initiiert durch die Untersuchung der „**musikleitenden**“ **Kartoffel** und führt von da zur Aufdeckung der elektrolytischen Leitfähigkeit von Salzlösungen. Da die Ionenleitung im Elektrolyten nach MAROHN und BURGER bei Schülerinnen und Schülern zu großen Missverständnissen führen kann, wird sie im Konzept intensiver als bislang üblich thematisiert. Es werden zu diesem Zweck entwickelte **Ionenverschiebungsexperimente** vorgestellt, die aussagekräftig sind und sich mit relativ einfachen Mitteln durchführen lassen, so dass sie als Schülerexperimente durchgeführt werden können. Zu ihrer Interpretation und zur Unterstützung weiterer, wichtiger Experimente des Konzeptes wurden **Computeranimationen** entwickelt, die dem Ionenverschiebungsmodell von JOHANN WILHELM HITTORF nachempfunden sind und den Schülerinnen und Schülern das Verständnis der Prozesse im Elektrolyten bei verschiedenen Elektrolysen und Galvani'schen Zellen deutlich erleichtern sollen. Da nach MAROHN viele Schülerinnen und Schüler davon ausgehen, dass die An- und Kationen des Elektrolyten von elektrisch „aufgeladenen“ Elektroden elektrostatisch angezogen/abgestoßen werden, wurden Experimente entwickelt, die diese Fehlvorstellung korrigieren können (siehe **Was zieht die Ionen an?**). Im Anschluss an die intensive Betrachtung der Vorgänge im Elektrolyten wird der Fokus auf die Vielfalt möglicher Stoffumwandlungen an den Elektroden gerichtet und die Grundlagen der Elektrolyse thematisiert. In dem Zusammenhang wird auch die **passivierte Eisenelektrode** vorgestellt, die als Ersatz für Edel-Metall-Elektroden bei Elektrolysen im Unterricht vielfältig eingesetzt werden kann. Das Thema „Elektrolysen“ wird durch eine, ursprünglich von HITTORF entwickelte, **vertikale Elektrolyse** sehr schön zusammengefasst. Es wird weiterhin eine Möglichkeit dargestellt, wie mit einfachen von den Schülern gebauten Hofmann'schen Wasserzersetzern (**Spritzen-Hofmann**) die Faraday'schen Gesetze mit geringem Zeitaufwand erarbeiten und anhand eines anschaulichen **U-Boot-Versuches** gesichert werden können. Im Anschluss daran wird ein Vorschlag unterbreitet, wie das relativ komplexe Thema „Überspannung“ problemorientiert und phänomenologisch mit einem **Überspannungs-Petrischalen-Versuch**, statt klassisch messwertorientiert, mit Schülern erarbeitet werden kann.

Der zweite Konzeptbaustein bietet, ausgehend von der Umkehrung bereits behandelter Elektrolysen, Vorschläge zur Erarbeitung des Aufbaus und der Funktion Galvani'scher Zellen. Da die Vorgänge im Elektrolyten bereits im ersten Konzeptbaustein ausführlich behandelt wurden, können diese Kenntnisse unproblematisch auf die Galvani'schen Zellen angewendet werden. Im Fokus steht dabei die *Elektrolytverbindung* (Diaphragma, Elektrolytbrücke), denn sie wurde von MAROHN und BURGER als Quelle von Schüler-Fehlvorstellungen identifiziert. Es wurden **Experimente zur Elektrolytverbindung** entwickelt, die deren Aufbau und Funktion erschließen helfen. Im Zusammenhang mit den Galvani'schen Zellen wird zur Bewertung einzelner Halbzellen die Spannungsreihe problemorientiert eingeführt. Dazu wird ein Vorschlag unterbreitet, wie dies mit Materialien des Alltags, z.B. mit Früchten (**die Fruchtreihe**), originell geschehen kann. Zur Demonstration der Leistungsfähigkeit der von Schülerinnen und Schülern oder dem Lehrer gebauten Galvani'schen Zellen kann häufig nur das Voltmeter eingesetzt werden, der Einsatz von Elektromotoren wäre aber im Unterricht häufig wünschenswert. Sie sind anschaulicher und verdeutlichen besser die Energieumwandlung. Weil aber die von herkömmlichen, preiswerten Elektromotoren benötigten Stromstärken von üblichen, selbstgebauten Zellen nicht geliefert werden können, ist die Demonstration mit einem Elektromotor meistens nicht möglich. Alternativ muss auf den Betrieb von Taschenrechnern, Uhren oder LEDs zurückgegriffen werden. Da aber diese Geräte statt einer höheren Stromstärke eine höhere Spannung benötigen, sind häufig Reihenschaltungen von mehreren Zellen notwendig. Um diese allgemeine Schwierigkeit der Schul-Elektrochemie zu lösen, wurde ein **messverstärkter Elektromotor** (Messmo) ersonnen. Seine Einsatzmöglichkeiten, wie z.B. der Vergleich von Galvani'schen Zellen (Spannungsreihe/Fruchtreihe), die Verdeutlichung der Umkehrung der Stromflussrichtung und allgemein die Veranschaulichung auch geringster Energieumwandlungen in Elektrische Energie, werden im zweiten und dritten Konzeptbaustein z.B. an einer **Trinkalkohol-Zelle** vorgestellt. Sein Bau wird im Anhang beschrieben. Der Einsatz des Messmos ist jedoch nicht auf den Chemieunterricht beschränkt, vielmehr zeigte sich in der Schulpraxis, dass er vielfältig auch im Physik- und Biologieunterricht zur Demonstration von Energieumwandlungen gewinnbringend einsetzbar ist.

Im dritten Konzeptbaustein wird eine, zur klassisch-schulischen Vorgehensweise, **alternative Herleitung der Nernst'schen Gleichung** vorgestellt. Sie wird anhand entsprechender Experimente unterstützt und bietet sehr gute Anknüpfungen zur Schul-Thermodynamik. Auf diese Weise soll ein fundiertes Verständnis der Nernst'schen Gleichung gewährleistet werden. Weiterhin wird ein Vorschlag zur phänomenologischen Behandlung der *Temperaturabhängigkeit der Zellspannung* und ihr Nutzen zum Bau eines **Knopfzellenthermometers** unterbreitet.

Der vierte Konzeptbaustein stellt eine Möglichkeit der Strukturierung der Großtechnischen Elektrolyseverfahren vor. Es wird z.B. ein **Modellversuch zur Lithium-Schmelzelektrolyse** für den Unterricht beschrieben. Weiterhin wird eine **Systematik zur Behandlung der Korrosionsschutzmaßnahmen** mit entsprechenden einfachen Experimenten dargestellt.

Ausblick

Das vorgestellte Unterrichtskonzept ist ein Vorschlag zur Verbesserung der Verständlichkeit der Schul-Elektrochemie, dessen Effektivität und Nutzen erst noch evaluiert werden muss. Teile des Konzeptes wurden bereits von Lehrerkollegen und dem Autor im Unterricht erfolgreich getestet. Auch der große Nutzen des messverstärkten Elektromotors wurde von zahlreichen Lehrkräften bestätigt, allerdings können die Bauanleitung und die Kosten pro Konstruktion (aktuell um 20 €) weiter optimiert werden.

Des Weiteren ist der Ausbau der Animationen zu einem Computerprogramm, welches die Vorgänge im Elektrolyten beliebig einstellbarer Elektrolysen und Galvani'scher Zellen modellhaft darstellt, denkbar. Auf diese Weise könnten Lehrkräfte diverse Elektrolysen und Galvani'sche Zellen ihrer Wahl im Unterricht tiefergehend auswerten. Ein solches Programm könnte zu einem festen Bestandteil der Schul-Elektrochemie werden.

Anhang

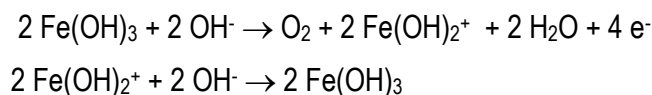
Allgemeine Hinweise

Für die beschriebenen Versuche werden lediglich Kohle-, Eisen- und Kupferelektroden benötigt. Vor allem die Eisenelektrode in Form eines blanken Stahlnagels ist eine sehr nützliche und preiswerte Elektrode. Sie kann für viele Elektrolysen als Katode eingesetzt werden, denn auf Eisen sind durch seine helle und glatte Oberfläche Niederschläge und abgeschiedene Metalle sehr deutlich wahrnehmbar, im Gegensatz zur Kohleelektrode. Außerdem sind die Überspannungen von Wasserstoff und Sauerstoff an Eisen sehr klein, so dass die Gase auch mit kleineren Spannungen von Batterien mit hohem Stoffumsatz entwickelt werden können.

Als Anode ist Eisen trotz seines unedlen Charakters in basischem Milieu, z.B. zur Sauerstoffentwicklung im Hofmann'schen Wassersetzer, sehr gut einsetzbar. In basischem Milieu schützt sich Eisen vor der Eigenoxidation durch eine passivierende, äußerst schwerlösliche Eisenhydroxidschicht.



Die anodische Sauerstoffentwicklung vollzieht sich durch Oxidation und Neubildung der Hydroxidschicht nach folgendem Schema.



Im Gegensatz zur Kohleelektrode wird an der Eisenelektrode anodisch nur Sauerstoff entwickelt und keine Mischung aus Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid!

Auch in neutralem und leicht saurem Milieu ist Eisen als Anode einsetzbar. Allerdings kann sich dort keine passivierende Hydroxidschicht ausbilden, so dass die Eisenelektrode ohne großen Aufwand vorher „von Hand“ passiviert werden muss (siehe passivierte Eisenelektrode unten).

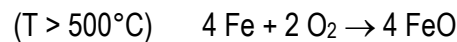
Die passivierte Eisenelektrode

Geräte: Brenner, eventuell Tiegelzange, Wasserkocher, feuerfeste Unterlage, z.B. Porzellanschale, Stahlwolle

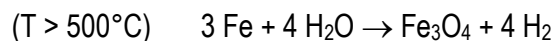
Chemikalien: Stahlnagel blank, Salzsäure $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/L}$ (ätzend, C)

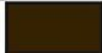











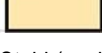
Reinigung: Der Stahlnagel sollte sauber sein, ggf. sollte er mit Stahlwolle poliert und mit Salzsäure gereinigt werden. Anschließend muss er gründlich mit Wasser gewaschen werden, um anhaftende Chlorid-Ionen zu entfernen.

Schnelle Durchführung (dafür weniger stark passiviert): Der Stahlnagel wird senkrecht (Spitze unten) direkt über den „Innenkegel“ einer Brennerflamme gehalten, um ihn möglichst gleichmäßig bis zur Gelbglut zu erwärmen. Danach muss der Stahlnagel an der Luft abkühlen. Folgende Reaktionen laufen wahrscheinlich beim Abkühlen an Luft ab.



Durchführung für eine stärker passivierte Eisenelektrode: Für eine stärkere, resistenter Oxidschicht wird der gelb glühende Nagel in heißem Wasserdampf abgekühlt. Z.B. indem man den gelb glühenden Nagel über einen offenen Wasserkocher mit kochendem Wasser hält. Folgende Reaktion läuft wahrscheinlich beim Abkühlen in Wasserdampf ab.



Glühfarben		Glüh- temp. °C
Dunkelbraun		550
Braunrot		630
Dunkelrot		680
Dunkelkirschrot		740
Kirschrot		780
Hellkirschrot		810
Hellrot		850
Gut Hellrot		900
Gelbrot		950
Hellgelbrot		1000
Gelb		1100
Hellgelb		1200
Gelbweiß		>1300

Glühfarben von Stahl (nach [Fischer 1990])

Beobachtungen: Der Nagel ist nach der Abkühlung nicht mehr metallisch glänzend, sondern matt grau-schwarz.

Deutung: Der Stahlnagel überzieht sich mit einer matten grau-schwarzen Fe_3O_4 -Schicht. Diese Fe_3O_4 -Schicht ist ein guter, elektrischer Leiter und chemisch relativ beständig, der Stahlnagel ist auf diese Weise künstlich passiviert. Bei der schnellen Passivierung wird die Eisenoberfläche jedoch nicht vollständig durch die Fe_3O_4 -Schicht „versiegelt“ (siehe Reaktionsgleichung oben).

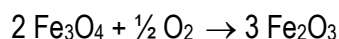
Nagel ist nicht gleich Nagel: Für die beschriebenen Versuche eignen sich die *Drahtstifte-Stauchkopf-blank* und die *Drahtstifte-Senkkopf-blank* sehr gut. Beide mit einem Durchmesser von 2,8 mm und einer Länge von 65 mm. Die *Drahtstifte-Stauchkopf* haben sich gegenüber den *Drahtstifte-Senkkopf* als vorteilhaft erwiesen, weil sie einen schmaleren Kopf haben und so z.B. in Versuch 6 mehr Platz für die Spanprobe in einer 2-mL-Spritze lassen.

Bei Versuchen mit unterschiedlichen Stahlnägeln (Marke und Typ) haben sich deutliche Unterschiede in der Beständigkeit der Passivierung herausgestellt. Der Chromanteil im Stahl scheint durch die Ausbildung einer Chromoxid-Schicht einen starken Einfluss auf die Beständigkeit der Passivierung zu haben. Die getesteten Nägel waren wahrscheinlich aus unterschiedlichem Stahl. Es kann somit hilfreich sein, die zu verwendenden Nägel vor dem Einsatz zu prüfen, z.B. durch Versuch 6: Nach 5 Minuten Elektrolyse mit einem stark passivierten Stahlnagel als Anode, einer frischen 9-V-Batterie und einem Elektrodenabstand von etwa 1 cm, sollte die Lösung kaum gelblich gefärbt sein.

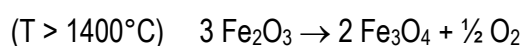
Außerdem zeigten die schlechteren Stahlnägel in Salzsäure [$c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/L}$] eine deutlich stärkere Gasentwicklung als die besseren.

Hinweise zur Handhabung der passivierten Eisenelektrode:

1. Magnetit (Fe_3O_4) ist ein chemisch relativ stabiles Material. Die passivierte Eisenelektrode ist hauptsächlich dadurch gefährdet, dass durch Risse oder Brüche in der Magnetitschicht Wasser oder Säure gelangt, das blanke Eisen oxidiert und so die Magnetitschicht ablöst.
2. Bei starker, lang andauernder Sauerstoff-Entwicklung in saurem Elektrolyten kann es zur teilweisen Oxidation des Magnetits (Fe_3O_4) zu Hämatit (Fe_2O_3) kommen, gut erkennbar durch die rotbraune Farbe des Hämatits.



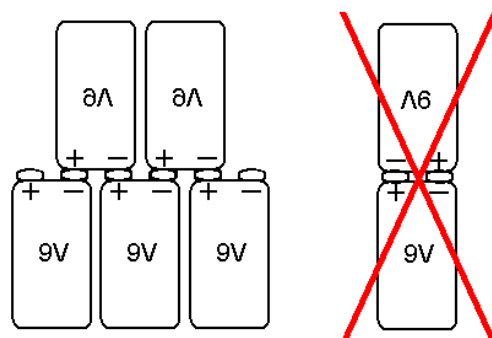
Das macht die Elektrode nicht unbrauchbar. Die Elektrolyse kann für gewöhnlich zu Ende geführt werden. Doch Hämatit ist chemisch weniger stabil als Magnetit. Eine oxidierte Elektrode kann einfach durch starkes Ausglühen repariert werden.



3. Durch zu häufiges Ausglühen einer bereits Magnetit-beschichteten Elektrode kann die Magnetitschicht Risse und Brüche bekommen oder sogar abplatzen (gut sichtbar). In diesem Fall sollte die Magnetitschicht mit Salzsäure [$c(\text{HCl}) \geq 2 \text{ mol/L}$] abgelöst und wie oben beschrieben neu aufgebracht werden.
4. Für die Chlor-Entwicklung ist die passivierte Eisenelektrode nur sehr bedingt geeignet. Es kommt nach wenigen Minuten zur Oxidation und Bildung des gut löslichen gelb/grünen Eisen(II)-chlorids (FeCl_2). Aber für kurze Elektrolysen, wie z.B. in Versuch 6 und 7, ist die passivierte Eisenelektrode gut zu gebrauchen.
5. Sollte es bei komplizierter geformten Eisenelektroden direkt nach dem Aufbringen der Magnetitschicht noch Bereiche auf der Elektrode geben, die rotbraun gefärbt sind (Fe_2O_3), so ist der Vorgang zu wiederholen.

Reihenschaltung von 9-V-Batterien

Für viele Versuche sind höhere Spannungen notwendig, als sie gebräuchliche Schul-Spannungsquellen liefern. Als kostengünstige, praktische Alternative können mehrere 9-V-Batterien in Reihe geschaltet werden. Einzelne 9-V-Batterien sind schon für 50 Cent erhältlich.



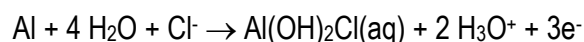
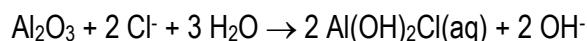
mehrere 9-V-Batterien zusammengesteckt

VORSICHT: Die in Deutschland maximal zulässige Berührungsspannung für Gleichstrom liegt zwar bei 120 V, dennoch sollten niemals mehr als **5** 9-V-Batterien (45 V) zusammengesteckt werden!

Zwei Batterien dürfen niemals so aufeinander gesteckt werden, dass sie sich kurz schließen. Die Batterien würden in kurzer Zeit sehr heiß werden und können explosionsartig platzen! Deshalb sollte die Reihenschaltung nur für Lehrer-Demonstrationsexperimente benutzt werden. Die Schüler sollten auf die Gefahren hingewiesen werden.

Lagerung polierter Eisenelektroden

Eisenelektroden korrodieren sehr schnell und es kann sehr mühsam sein, diese wieder sauber zu bekommen. Gerade für die Überspannungsversuche sollten die Elektroden vor dem Einsatz von Korrosionsspuren befreit und poliert werden. Um einmal polierte Elektroden für einen längeren Zeitraum vor Korrosion zu schützen, empfiehlt es sich, diese unter Lösung mit einer Opferanode zu lagern. z.B. unter Natriumchlorid-Lösung [$c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mol/L}$] mit auf dem Gefäßboden ausgelegter Aluminiumfolie. Das Chlorid ist notwendig, um die Aluminiumoxidschicht nach folgender Reaktion zu lösen.

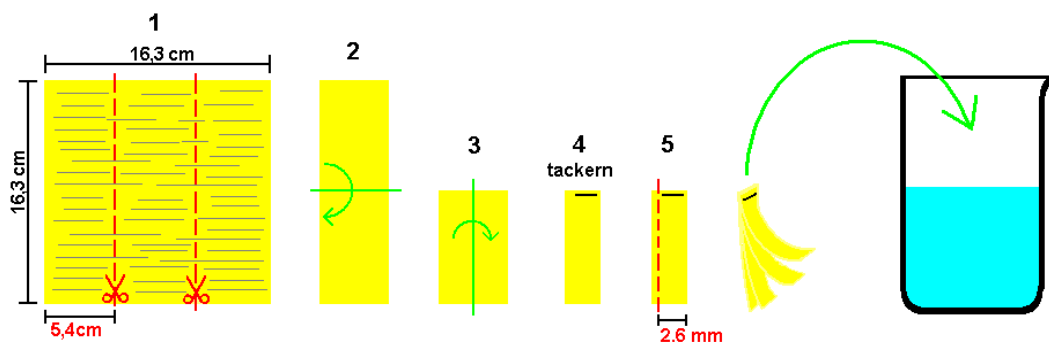


So lange noch Aluminiumfolie vorhanden ist, sind die Eisenelektroden vor Korrosion geschützt.

Präparation von Einmachfolie

Für den Demonstrationsversuch 4d wird ein dünnes, durchsichtiges, Elektrolyt aufsaugendes Material benötigt. Es hat sich gezeigt, dass Einmachfolie (Zelluloseacetat-Folie) diese Anforderungen erfüllt. Da aber Einmachfolie viel dünner und leider nicht ganz so saugfähig wie Filterpapier ist, sollten vier Lagen übereinander gelegt werden, um ähnlich viel Elektrolyt zu binden wie herkömmliches Filterpapier. Einmachfolie wird gewöhnlich in 16,3 x 16,3 cm großen Quadraten verkauft. Diese können durch folgende Anleitung schnell und einfach vierlagig präpariert werden.

Hält man eine Einmachfolie gegen Licht, kann man eine „Maserung“ erkennen. Quer zur Maserung quillt die Folie sehr stark, längs zu ihr kaum. Die Folie sollte quer zur Maserung in Streifen geschnitten werden (Schritt 1).



Präparation der vierlagigen Einmachfolie

Die Einmachfolie sollte nicht länger als wenige Stunden im Elektrolyten aufbewahrt werden, denn die Tackerklammern rostet sehr schnell.

Um störenden Effekten an den Rändern vorzubeugen, sollte die vierlagige Einmachfolie mindestens auf Objektträgerbreite (2,6 mm, etwas breiter als Objektträger) zugeschnitten werden.

Materialquellen

Art	Sorte	Quelle
Stahlnagel	Drahtstifte-Stauchkopf-blank ($\varnothing = 2,8$ mm; L = 65 mm) Drahtstifte-Senkopf-blank ($\varnothing = 2,8$ mm; L = 65 mm)	Hagebau-Markt 300 Stück ca. 5€
Lebensmittelfarbe E 124 (Cochenillerot)	Als Lebensmittelfarbstoffe zum Backen (häufig deklariert als echtes Karmin)	Internet und Apotheken
Einmachfolie (Zelluloseacetat)		Marktkauf und Baumärkte
Metalldrähte für Überspannungs- Petrischale	- etwa gleich starke ($\varnothing = 0,3$ mm) Eisen-, Kupfer-, Messing- und Nickeldrähte - Platindraht ($\varnothing = 0,3$ mm) - Silberdraht ($\varnothing = 0,3$ mm)	ELWE Didactic Klüver und Schulz Winlab oder Cornelsen Experimen- ta

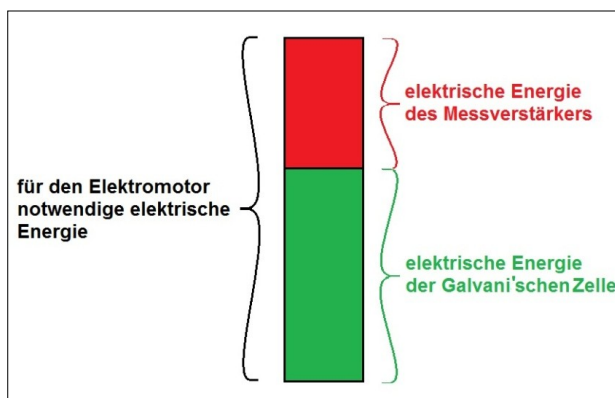
Bezugsquellen der Animationen

Alle Computeranimationen können unter www.chemie-fuers-leben.de oder von der beiliegenden CD-ROM bezogen werden. Sie dürfen nur zu Ausbildungszwecken und dem privaten Gebrauch verwendet werden.

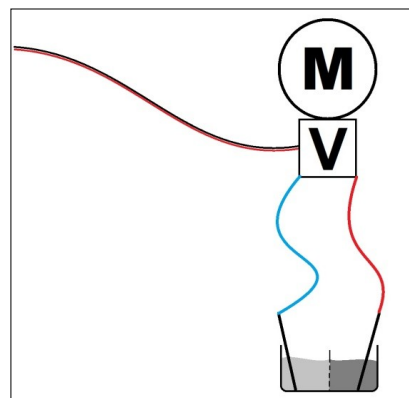
Der Messmotor „Messmo“ (messverstärkter Elektromotor)

In der Schul-Elektrochemie ist es wünschenswert, dass Schüler die Funktion von Galvani'schen Zellen durch ein direkt wahrnehmbares Phänomen erleben, z.B. durch den Betrieb eines Elektromotors. Dabei zeigt der Betrieb des Elektromotors an, dass Elektrische Energie von der Zelle abgegeben wird. Leider tut sich dabei häufig ein allgemeines Problem der Schul-Elektrochemie auf: Viele Galvani'sche Zellen liefern nicht genug Elektrische Energie, um einen handelsüblichen Elektromotor für kurze Zeit zu betreiben. Diese benötigen häufig mind. 300 mV und vor allem Ströme von mind. 2 mA bei Leichtlaufelektromotoren! Da aber sehr viele Elektrodenreaktionen kinetisch gehemmt sind, z.B. in modernen Brennstoffzellen-Systemen, liefern viele Galvani'sche Zellen nur Ströme im μA -Bereich. Es besteht einfach eine deutliche Diskrepanz zwischen den Anforderungen der Elektromotoren und den Leistungen vieler im Schulunterricht

realisierbarer Galvani'scher Zellen. Das führt dazu, dass die Funktionsfähigkeit vieler Zellen nur mit einem Voltmeter demonstriert werden kann. Dem fachkundigen Lehrer ist die Bedeutung einer Spannungsanzeige verständlich, Schülern häufig jedoch nicht. Nun ist es nicht Sinn und Zweck der Schul-Elektrochemie, nach geeigneten Katalysatoren oder hochempfindlichen Elektromotoren zu suchen, um diese Diskrepanz zu überwinden. Stattdessen sollen den Schülern faszinierende, moderne Möglichkeiten der Elektrochemie auch mit schultechnischen Mitteln erlebbar gemacht werden, die sie motivieren, sich in die häufig schwer verständliche Theorie hineinzudenken. Statt der üblichen Strommaximierungsmaßnahmen, wie große Elektrodenflächen, kleine Abstände, hohe Elektrolytleitfähigkeiten, große Diaphragmenflächen und hohe Konzentrationen, gibt es noch eine andere Möglichkeit, die für die Schul-Elektrochemie sehr hilfreich sein kann. Zwischen die Galvani'sche Zelle und den Elektromotor wird ein Messverstärker geschaltet, der die fehlende Elektrische Energie zum Betrieb des Elektromotors liefert (siehe Abbildungen unten).



Funktionsprinzip des Messmotors



Aufbauprinzip des Messmotors

Der Messverstärker hat eine eigene Energieversorgung, um die fehlende Energie beizutragen. Da der messverstärkte Motor nur läuft, wenn die Galvani'sche Zelle Elektrische Energie liefert, behält er die Aussagekraft eines „normalen“ Motors. Im Gegensatz zum „normalen“ Motor läuft der Messmotor aber schon bei Strömen im μA -Bereich und Spannungen ab 10 mV, was alle Strommaximierungsmaßnahmen erübrigt und kinetische Reaktionshemmungen für die Demonstration von Zellen bedeutungslos macht. Auf diese Weise ergeben sich viele neue Möglichkeiten in der Schul-Elektrochemie (siehe 2. und 3. Konzeptbaustein) und auch anderen Fächern wie Biologie und Physik. Denn immer dann, wenn ein prinzipieller Stromfluss (z.B. bei Redoxreaktionen und Elektrochemie), Potentialunterschiede (z.B. Membranpotentiale) oder allgemein Energieumwandlungen (z.B. Thermoelemente, Photoelement, Grätzel-Zelle) demonstriert werden sollen, kann der Messmotor bequem eingesetzt werden.

Bauanleitung für den Messmo auf einem Bierdeckel

Die Idee, Messverstärker im naturwissenschaftlichen Unterricht einzusetzen, ist nicht neu. Sie werden bislang ausschließlich für den Physikunterricht genutzt. Zu diesem Zweck sind im Lehrmittelhandel diverse Messverstärker erhältlich, z.B. der *Elektromettermessverstärker* von Leybold Didactic [ArtikelNr.: 532 14] für über 100 €. Diese Kosten können deutlich gesenkt werden, wenn der Messverstärker selbst gebaut wird, was aufgrund nur weniger notwendiger Bauteile relativ einfach ist. Der Bau von Messverstärkern kann auf diversen Webseiten und in zahlreicher Fach- und Bastlerliteratur studiert werden. So finden sich gerade auf Elektrotechnik-Lehrstuhl-Webseiten deutscher Hochschulen diverse Anleitungen, denn Experimente mit einfachen Messverstärker-Schaltungen gehören heute zur Grundausbildung jedes Elektrotechnikers. Besonders hervorzuheben ist die Hochschul-Webseite des Physikers Prof. Dr. Zeitnitz (siehe [Zeitnitz]). Prof. Dr. Zeitnitz konzipiert u. a. Messverstärker für den Physikunterricht. Er empfiehlt den Operationsverstärker-Baustein TL081 für den Bau eines einfachen Messverstärkers.

Materialien: Preisvergleich lohnt sich bei Elektrobauteilen!

Lötkolben,

Lötfett,

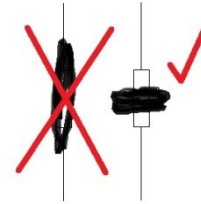
Lötzinn,

Heißkleber

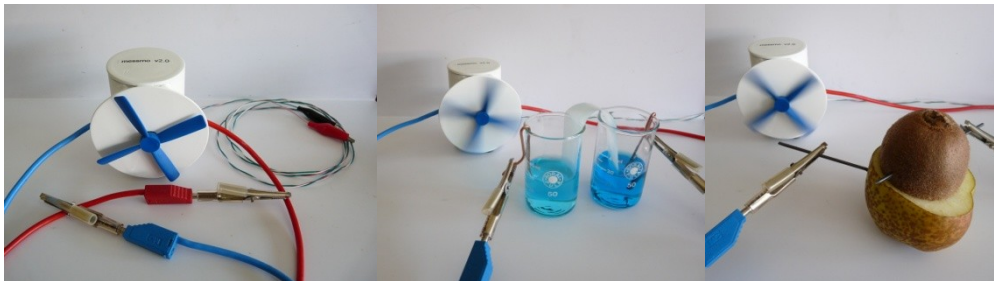
2x Drahtwiderstand 330Ω ; mind. 2 Watt;	z.B. bei RS ArtikelNr.: 707-8849
1x Drahtwiderstand 560Ω ; mind. 2 Watt;	z.B. bei RS ArtikelNr.: 707-8855
1x Drahtwiderstand 27kΩ ; Leistung egal;	z.B. bei RS ArtikelNr.: 148-837
1x Drahtwiderstand 4,7MΩ ; Leistung egal;	z.B. bei RS ArtikelNr.: 707-7962
1x IC TL081CN ; im DIP-Gehäuse; 	z.B. bei Conrad, ArtikelNr.: 445739-62
1x Potentiometer 4,7 linear ;	z.B. bei Conrad, ArtikelNr.: 445739-62
4x Schnellverbindungs-Kroko-Kabel ;	z.B. bei Conrad, ArtikelNr.: 108489-62
1x SteckerNetzteil 12V ;	z.B. bei Conrad, ArtikelNr.: 514219-62
1x Solarmotor ; (Glockenanker!) Anlauf bei 0,15 Volt und 4 mA	z.B. www.lemo-solar.de ArtikelNr.: LE15
1x Luftschraube mit Bohrung ⁴⁴	z.B. www.lemo-solar.de ArtikelNr.: P6050

⁴⁴ Ggf. sollte bei der Bestellung telefonisch oder per Mail auf die Bohrung, passend zum Ritzel des LE15, hingewiesen werden.

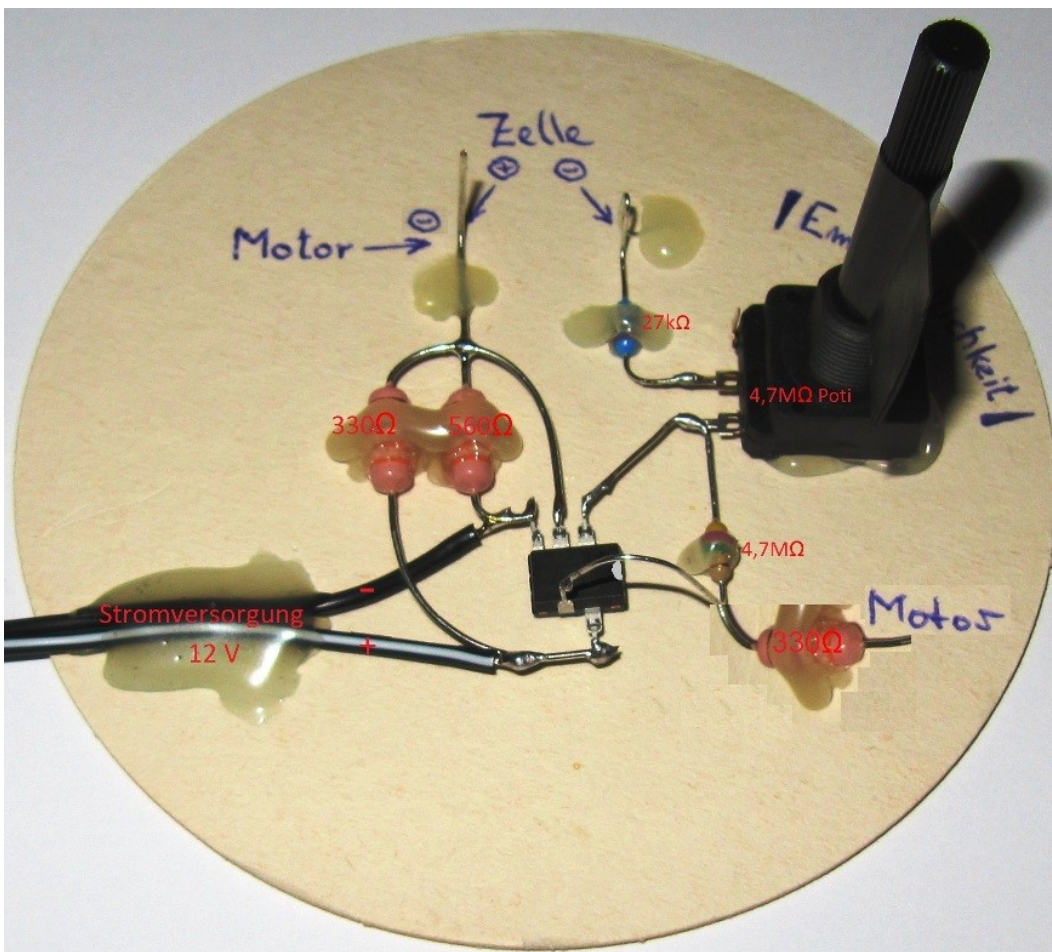
Durchführung: Alle Teile werden, wie unten dargestellt, auf einen Bierdeckel geklebt und anschließend verlötet. Dabei ist darauf zu achten, dass der Kleber die Kontakte der Widerstände nicht überbrückt. Gleiches gilt für die Kontakte des Potentiometer und des TL081. Der Trimpoti sollte nur an den äußeren Kanten seines Gehäuses aufgeklebt werden, um den Drehregler nicht festzukleben.



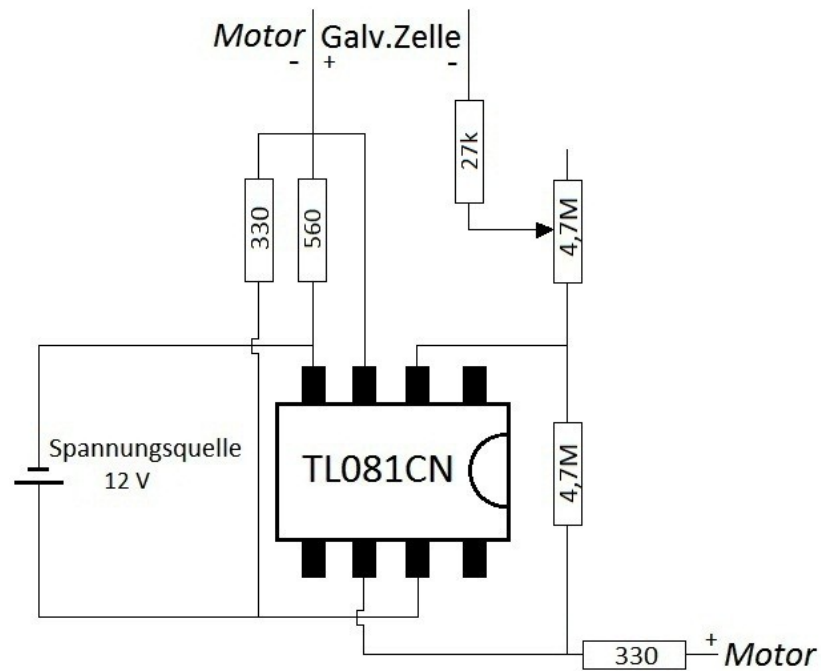
Beim Löten am TL081 darf nur sehr wenig Löt fett verwendet werden, da die Gefahr besteht, dass das Löt fett ungewollt zwischen zwei Füßchen "läuft" und diese leitend verbindet. Der Elektromotor und die Galvani'sche Zelle werden mit Schnellverbindungs-Kroko-Kabeln angeschlossen. Der „fertige Bierdeckel“ kann zusammen mit dem Motor in ein beliebiges Gehäuse (z.B. Frischhaltedose oder Petrischale) eingebaut werden. Wird die Schaltung sehr kompakt gestaltet, kann sie z.B. in ein Wasserrohr eingeklebt werden.



links: Wasserrohrenbau; mittig: Motor an Konzentrationszelle; rechts: Motor an Fruchtzelle (Kiwi/Birne)

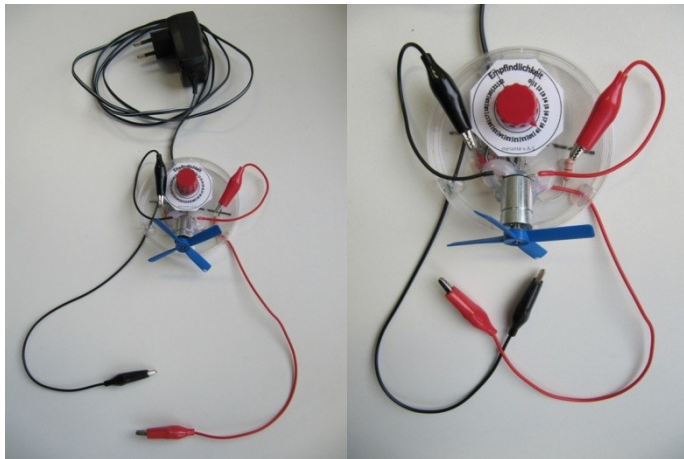


Messverstärker-Schaltung auf Bierdeckel

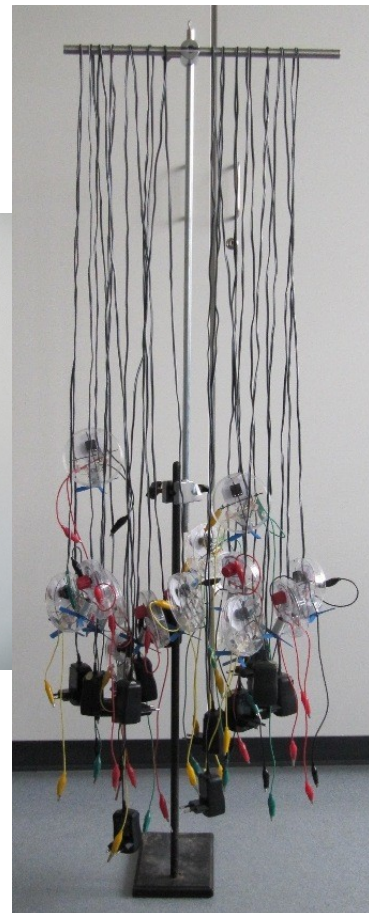


schematische Darstellung der Schaltung

Sollten sich Verbesserungen der Bauanleitung für den Messmo ergeben, dann finden sich diese unter: www.chemie-fuers-leben.de



Messmo-Variation in einer Petrischale:
links: Gesamtansicht, mittig: Detailansicht,
rechts: Aufbewahrung eines halben Klassensatzes



Literaturverzeichnis

- [Atkins 1997] D.F.Shriver, P.W.Atkins, C.H.Langford, Anorganische Chemie, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 1997
- [Berg 2007] J.M.Berg, J.L.Tymoczko, L.Stryer, Biochemie, Elsevier Spektrum Akademie Verlag, 6. Auflage, München, 2007, S. 565
- [Bild d. W. 2003] H.Groth, Strom aus Wodka und Gin, Bild der Wissenschaft, Ausgabe 6, 2003, S. 9
- [Bodenstein 2001] W.Bodenstein, Wasserstoffreferenzelektrode mit interner Wasserstoffversorgung, CHEMKON, 2001, Ausgabe 1, S.22ff
- [Brauer 1963] G.Brauer (Hrsg.), Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, 2nd Edition, Vol. 1, Academic Press 1963, S. 389 ff
- [Breiter 1963] M.W.Breiter, Anodische Bildung von Perverbindungen am Platin, Chemie Ingenieur Technik, Ausgabe 5, 1963, S. 373 f
- [buntes] <http://www.buntesweb.de/technik-genial/bleistiftspitzmaschine/index.htm>
(Stand: 26.08.2012)
- [Burger 2000] N.Burger, Vorstellungen von Schülern über Elektrochemie – eine Interviewstudie, Dissertation Dortmund, 2000, S. 136
- [chem. Exp.] <http://www.chemische-experimente.com/Alkalimetalle.htm>
(Stand: 25.08.2012)
- [Chemie 8 MV Gym] G.-D.Schmidt, A. Wehser, Chemie 8 Mecklenburg-Vorpommern · Gymnasium, paetec Gesellschaft für Bildung und Technik mbH, 1. Auflage, Berlin, 2003
- [Chemie heute T1] W.Asselborn, M.Jäckel, K.T.Risch, Chemie heute Teilband 1, (für Klasse 7 und 8), Bildungshaus Schulbuchverlage Westermann Schroedel Diesterweg Schöningh Winklers GmbH, Braunschweig, 2007

- [Chemie heute SekII] M.Jäckel, K.T.Risch, Chemie heute – Sekundarbereich II, Schroedel Schulbuchverlag GmbH, Hannover, 1993
- [deBethune 1955] A.J.deBethune, The Electrochemical Thermodynamics of J. Willard Gibbs and the Stockholm Conventions, Journal of the Electrochemical Society, Vol.102, No. 12, p. 289C
- [Dierks 2004] W.Dierks, H.Vennemann, Mit Peroxodisulfat zu extremen Potentialdifferenzen - eine 5V-Monozelle, CHEMKON, 2004, Heft 4, S 197 f
- [Döhring-Nisar 2007] E.Döhring-Nisar, Die Welt der Batterien, Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien; Hamburg, 2007, S. 11
- [electronic] <http://www.electronic-things.de/de/eloxieranleitung.html>
(Stand: 20.08.2012)
- [EutecticFinder] <http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FTsalt/KCl-LiCl.jpg>
(Stand: 20.08.2012)
- [Felber 1999] W.Felber, D.Lohmann, I.F.Müller, G.Röhbisch, Chemie - Physikalische Chemie / Chemie und Umwelt, Lehrbuch für Sekundarstufe II Gymnasium / Gesamtschule, Volk und Wissen Verlag GmbH, 1999, S. 148
- [Forum 1] <http://www.talkteria.de/forum/topic-86228.html> (Stand 31.03.2012)
- [Forum 2] <http://www.forum-3dcenter.org/vbulletin/showthread.php?t=158699>
(Stand 31.03.2012)
- [Fischer 1990] U.Fischer (Hrsg.), Tabellenbuch Metall, 41. Auflage, Verlag Europa-Lehrmittel, Nourney, Vollmer GmbH & Co., Haan Gruiten 1999, S. 128 B
- [Flint 2005] A.Flint, M.Rossow, Natrium aus Natriumhydroxid und Magnesium – ein Widerspruch zur Spannungsreihe?, CHEMKON, 2005, Ausgabe 3, S. 129 ff

- [Flint 2010] A.Flint, A.Witt, L.Wille, Überspannung „sichtbar“ gemacht, CHEMKON, 2010, Ausgabe 1, S. 7 ff
- [Forker 1989] W.Forker, Elektrochemische Kinetik, Akademie-Verlag Berlin 1989, S.178 f
- [Gruß 2007] A.Gruß, U.Hänsler, Knallraketen und Gummigeister, Fischer Schatzinsel, Frankfurt am Main, 1. Auflage, 2007, S. 74
- [Hamann 2005] C.H.Hamann, W.Vielstich, Elektrochemie, 4. Auflage, 2005, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- [Handbook] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89th Edition, 2008-2009
- [Heinzerling 2010] P.Heinzerling, Elektrochemie - Von Nernst über Batterien zur Korrosion, Präsentation und Handout, MNU-Tag Hannover, 15.09.2010, 13:30 Uhr, S.29ff
- [Hittorf] W.Hittorf, Über die Wanderung der Ionen während der Elektrolyse, Reprint der 2. erw. Aufl. [d. Ausg.] Leipzig, Engelmann, 1903 bzw. 1891, Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft Geest u. Portig, 1986
- [Holleman 2007] A.F.Holleman, N.Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage, 2007, Walter de Gruyter & Co, Berlin, S. 1447
- [Holze 2003] R.Holze, Eine einfache Wasserstoffbezugselektrode, CHEMKON, 2003, Ausgabe 2, S.87f
- [Jansen 1994] W.Jansen (Hrsg.), Handbuch der experimentellen Chemie – Skundarbereich II, Band 6, Elektrochemie, Aulis Verlag Deubner & Co. KG, Köln, 1994
- [Jansen 1986] W.Jansen, et al, Geschichte der Chemie im Chemieunterricht - das historisch-problemorientierte Unterrichtsverfahren Teil1&2, Der mathematische und naturwissenschaftliche Unterricht (MNU), 1986, Ausgabe 39, S.321 ff

- [Jansen/Kenn 1994] W.Jansen, M.Kenn, B.Flintjer, R.Peper, Elektrochemie - Wechselwirkungen zwischen stofflicher Veränderung und elektrischer Energie, 4 verbesserte Auflage, Aulis Verlag Deubner & Co. KG, Köln, 1994
- [Job-Stiftung] <http://www.job-stiftung.de/index.php?id=11,0,0,1,0,0>
(Stand: 31.03.2012)
- [Job 2011] G.Job, R.Rüffler, Physikalische Chemie, 1. Auflage, 2011, Vieweg+Teubner Verlag | Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, S. 45 ff
- [Kappenberg 2002] F.Kappenberg, Materialien für den Chemieunterricht, Band II, Analytik, Teil A, 4. veränderte Auflage, 2002, E00, S. 17/21
- [Kometz 1996] A.Kometz, Darstellung von Wasserstoff in der Kipp-Küvette zum Aufbau einer einfachen Wasserstoffelektrode, Chemie in der Schule, 1996, Ausgabe 6, S.258
- [Lühken 2009] A.Lühken, D.Sgoff, H.Haase, Chemie der silbernen Scheiben - Experimente mit CD-ROM und CD-R, Praxis der Naturwissenschaften – Chemie in der Schule, Heft 4, 2009, S. 6 ff
- [Marohn 1999] A.Marohn, Falschvorstellungen von Schülern in der Elektrochemie – eine empirische Untersuchung, Dissertation Dortmund, 1999
- [Melle 1993] I.Melle, B.Flintjer, W.Jansen, Zur Geschichte der "Triebkraft" chemischer Reaktionen & Chemische Energetik - Neues experimentelles Konzept zur Behandlung in der gymnasialen Oberstufe, Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule, 1993, Ausgabe 2, S. 2-5 & S. 5-14
- [Melle, Diss., 1993] I.Melle, Chemische Energetik im Chemieunterricht der gymnasialen Oberstufe - ein neues experimentelles Konzept -, Dissertation Oldenburg, 1993

- [Michaud 2000] P.A.Michaud, E.Mahé, W.Haenni, A.Perret, C.Comninellis, Preparation of Peroxodisulfuric Acid Using Boron-Doped Diamond Thin Film Electrodes, Electrochemical and Solid-State Letters, Ausgabe 2, 2000, S. 77 ff
- [Moore 1990] W.J.Moore, Grundlagen der Physikalischen Chemie, Berlin; New York : de Gruyter, 1990
- [Obendrauf 1998] V.Obendrauf, Wasserzerlegung im Schülerversuch, Chemie & Schule, 1998, Ausgabe 4, S. 19 f
- [Pletz 1993] V.Pletz, M.Eichbaum, Versuche zur Entwicklung einer Traubenzucker-Batterie, Praxis der Naturwissenschaften, Heft 7, 1993, S. 41 ff
- [Parchmann] M.Martensen, K.Tietjens, I.Parchmann, „Strom durch Chemie“
<http://www.katharineum.de/fachraeume/ch/chefobi/andere/versuche-luebeck.pdf> (Stand 12.01.2012)
- [Pharmacie] L.Bley, H.Ludwig (Hrsg.), Archiv der Pharmacie, Band 182, 1892, Ausgabe 1-2, S. 112
- [Reimann 1998] A.Reimann, Das Experiment: Eine Normalwasserstoff-Elektrode zum Selbstbauen., Chemie in unserer Zeit, 1998, Ausgabe 3, S.101
- [Riedel 1999] E.Riedel, Anorganische Chemie, 4. Auflage, Berlin; New York : de Gruyter, 1999
- [Rossow, 2007] M.Rossow, Chemie fürs Leben - eine neue Unterrichtskonzeption von der Einführung der Oxidationsreaktionen bis zur Erweiterung des Redox-Begriffes und Anknüpfungspunkte für die Sekundarstufe II, Dissertation Rostock, 2007, S. 152 ff
- [Schwabe 1974] K.Schwabe, Physikalische Chemie, Band 2 Elektrochemie, Akademie-Verlag, Berlin, 1974, S. 309

- [Serrano 2002] K.Serrano, P.A.Michaud, C.Comninellis, A.Savall, Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes, *Electrochimica Acta*, Volume 48, 2002, S. 431 ff
- [Tafelwerk 1996] B.Grimm, W.Wörstenfeld, W.Pfeil, K.Martin, Das große Tafelwerk, 2. durchgesehene Auflage, Volk und Wissen Verlag GmbH, Berlin, 1996
- [Trueb 1998] I.F.Trueb, P.Rüetschi, Batterien und Akkumulatoren, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1998
- [Vennemann 2005] H.Vennemann, Neue konzeptionelle Entwicklungen zur Elektrochemie und deren Umsetzung im Unterricht, Dissertation Oldenburg, 2005, S. 89
- [Zeitnitz] <http://lehrerfortbildung.physik.uni-wuppertal.de>
(Stand 12.01.2012)

Quellen der deutschlandweiten, aktuellen Oberstufencurricula:
(Stand 29.11.2012)

Baden-Württemberg

<http://www.bildung-staerkt-menschen.de/unterstuetzung/schularten/Gym/bildungsstandards>

Bayern

<http://www.isb-gym8-lehrplan.de/contentserv/3.1.neu/g8.de/index.php?StoryID=27363>

Berlin

http://www.berlin.de/imperia/md/content/sen-bildung/unterricht/lehrplaene/sek2_chemie.pdf

Brandenburg

http://bildungsserver.berlin-brandenburg.de/curricula_gost_bb.html#c27673

Bremen

<http://www.lis.bremen.de/sixcms/detail.php?gsid=bremen56.c.16698.de>

Hamburg

<http://www.hamburg.de/bildungsplaene/1071184/start-gyo.html>

Hessen

http://www.kultusministerium.hessen.de/irj/HKM_Internet?cid=48a34f21388de135d056cf8266b8b151

Mecklenburg-Vorpommern

<http://www.bildungsserver-mv.de/cms-rahmenplan.aspx>

Niedersachsen

<http://nibis.ni.schule.de/nibis.phtml?menid=3613>

Nordrhein-Westfalen

<http://www.standardsicherung.schulministerium.nrw.de/lehrplaene/lehrplannavigator-s-ii/>

Rheinland-Pfalz

<http://lehrplaene.bildung-rp.de/gehezu/startseite.html>

Saarland

<http://www.saarland.de/7047.htm>

Sachsen

<http://195.37.90.111/apps/lehrplandb/lehrplaene/listing/0>

Sachsen-Anhalt

<http://www.bildung->

[isa.de/unterricht/rahmenrichtlinien_lehrplaene_und_weitere_curriculare_vorgaben_lehrplaene_konzepte_und_informationen/gymnasium/rahmenrichtlinien_zum_download.html](http://www.bildung-isa.de/unterricht/rahmenrichtlinien_lehrplaene_und_weitere_curriculare_vorgaben_lehrplaene_konzepte_und_informationen/gymnasium/rahmenrichtlinien_zum_download.html)

Schleswig-Holstein

<http://lehrplan.lernnetz.de/index.php?wahl=119>

Thüringen

<https://www.schulportal-thueringen.de/web/guest/media/detail?tspi=2285>